Elektrische, photoelektrische und augerelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit polykristallinen Kupferfilmen

von

Henriette Buck

aus

Nürnberg

Dsibui. Erlangen

1987

Univ.
LEIDEN
Bibl.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0008

Elektrische, photoelektrische und augerelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit polykristallinen Kupferfilmen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Henriette Buck

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung:	16.Oktober 1987
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. G. Nollau
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. P. Wißmann
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1984 bis Juni 1987 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann angefertigt.

Herrn Prof. Dr. P. Wißmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine stete Unterstützung und wertvollen Hinweise bei der Durchführung der Versuche und Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Mein Dank gilt ebenso dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für seine wohlwollende Förderung.

Allen Mitarbeitern des Instituts und vor allem den Institutswerkstätten danke ich für die stets hilfsbereite und tatkräftige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung 1

2. Versuchsaufbau 4

2.1. Die Metall-Glas-Apparatur 4

2.1.1. Die Meßzelle 6

2.1.2. Die Widerstandsmeßanordnung 8

2.1.3. Die optische Meßanordnung 10

2.2. Die Ganz-Metall-Apparatur 14

2.2.1. Der Probenhalter 17

2.2.2. Augerspektrometer und Meßwerterfassung 19

3. Versuchsdurchführung 25

3.1. Herstellung und Schichtdickenbestimmung der Metallfilme 25

3.2. Gaszugaben 28

4. Theoretische Grundlagen und Auswertverfahren 32

4.1. Das Austrittspotential 32

4.1.1. Grundlagen und Definitionen 32

4.1.2. Austrittspotentiale und Gasadsorption 38

4.2. Die Fowler-Methode 40

4.3. Der spezifische Widerstand 44

4.4. Augerelektronenspektroskopie 45

5. Meßergebnisse und Diskussion 49

5.1. Reine Kupferfilme 49

5.1.1. Struktur der Filme 49

5.1.2. Augerelektronenspektroskopische Untersuchungen 56

5.1.3. Widerstandsverhalten 60

5.1.4. Austrittspotential 64

5.2. Wechselwirkung der Kupferfilme mit Sauerstoff 69
5.2.1. Sauerstoffadsorption bei T = 298K 69
5.2.1.1. Widerstandsänderungen 73
5.2.1.2. Austrittspotentialänderungen 80
5.2.1.3. Literaturvergleich 87
5.2.2. Sauerstoffadsorption bei T = 77K 91
5.2.2.1. Austrittspotentialänderungen 94
5.2.2.2. Widerstandsänderungen 97
5.2.3. Sauerstoffadsorption bei T = 373K und T = 423K 99
5.3. Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit sauerstoffbelegten Kupferfilmen 105
5.3.1. Untersuchungen bei T = 77K 105
5.3.2. Untersuchungen bei T = 298K 110
5.4. Augerelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupferfilmen 113
5.5. Au/Cu-Sandwichfilme auf Glasträgern 119
6. Zusammenfassung 126
Literaturverzeichnis 129

1. Einleitung

Probleme im Zusammenhang mit der Wechselwirkung von Sauerstoff an Metalloberflächen stellen heute eine große Herausforderung sowohl für die theoretische als auch die experimentell arbeitende Oberflächenchemie dar. Vom Standpunkt großindustrieller Technik ist dabei vor allem die Adsorption von Sauerstoff sowie die Koadsorption verschiedener weiterer Gase, wie z.B. Kohlenmonoxid, neben Sauerstoff auf Metalloberflächen von besonderer Bedeutung: neben seiner Wichtigkeit bei allen Oxidationsprozessen /1/ spielt Sauerstoff eine zentrale Rolle bei Korrosionsprozessen /2/ und der katalytischen Oxidation /3/. Darüber hinaus besteht auch verstärktes Interesse an der kontrollierten Ausbildung dünner Metalloxidfilme in der Mikroelektronik /4/.

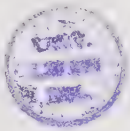
Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit war in diesem Zusammenhang das System Kupfer/Sauerstoff. Während der Großteil der bisherigen Veröffentlichungen zu diesem System Messungen an Einkristallen behandelt (z.B./5-9/), wurden Experimente an rauhen, polykristallinen Filmen nur in weit geringerem Maße durchgeführt /10/, obwohl gerade diese für technische Anwendungen interessant scheinen. Besondere Erwähnung müssen hier die Tatsachen finden, daß zum einem Kupfer von großer Bedeutung bei der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid zu

Kohlendioxid ist /11-12/, zum anderen das System Kupfer/Sauerstoff als lichtabsorbierende Komponente in Solarzellen eingesetzt werden kann /13/.

Um Aussagen über die Wechselwirkung von polykristallinen Kupferfilmen mit Sauerstoff und Kohlenmonoxid treffen zu können, wurde für den größten Teil der vorliegenden Arbeit auf bewährte, bereits in der Diplomarbeit angewandte Techniken /14/ zurückgegriffen. Über die photoelektrische Bestimmung der oberflächenspezifischen Austrittspotentiale der reinen und gasbelegten Kupferfilme, sowie über die Bestimmung weiterer charakteristischer Parameter wurde versucht, ein möglichst detailliertes Bild des Adsorptionsvorganges zu erhalten. Die Messungen zur Adsorption bzw. Koadsorption wurden darüberhinaus bei sehr unterschiedlichen Temperaturen (T = 77K, 298K, 373K und 423K) vorgenommen, um die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Effekte zu studieren.

Neben diesen Untersuchungen war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, ergänzende Messungen zur Oxidation dünner Kupferfilme mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie durchzuführen. Trotz einer teilweisen Neukonstruktion von Teilen der Apparatur und der Entwicklung und Erprobung eines rechnergestützten, leistungsfähigen Datenerfassungssystems, beeinträchtigte die bei hohen Sauerstoffzugaben auftretende Kontamination der Anlage die Durchführung von Oxidationsversuchen bei höheren Drücken. Die Untersuchungen im Rahmen der Augerelektronenspek-

troskopie beschränkten sich daher nur auf einige Messungen bei ca. 10^{-4} Pa, bei denen eine Oxidbildung allerdings noch nicht zu beobachten war. Um die gute Auflösung des Meßwerterfassungssystems dennoch demonstrieren zu können, wurden zusätzlich Au/Cu-Sandwichfilme mit ins Untersuchungsprogramm einbezogen.



2. Der Versuchsaufbau

Alle im folgenden beschriebenen Untersuchungen wie auch die Herstellung der Metallfilme, wurden im Ultrahochvakuum (UHV) vorgenommen. Zur Durchführung der Experimente standen dabei zwei UHV-Apparaturen zur Verfügung:

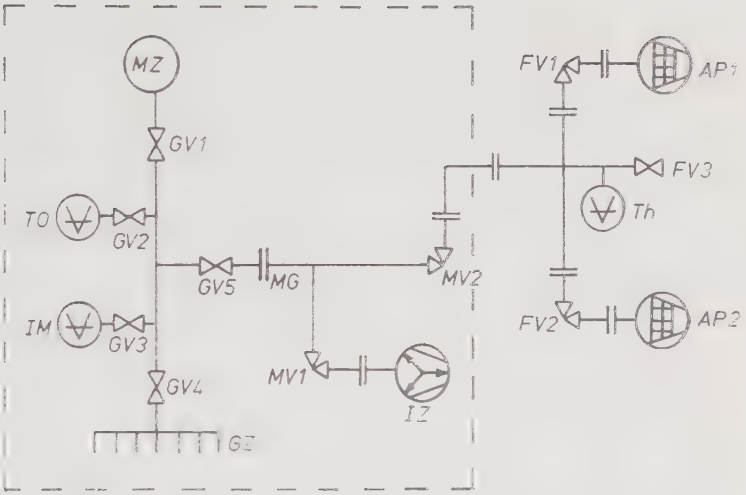
- eine kombinierte Metall-Glas-Apparatur, wobei auf einen bereits während der Diplomarbeit /14/ verwendeten Aufbau zurückgegriffen werden konnte,

- eine Ganz-Metall-Apparatur, die sich auch schon in einer früheren Arbeit /15/ bewährt hat.

Während die Metall-Glas-Apparatur die Möglichkeit bietet, das Austrittspotential und den elektrischen Widerstand dünner Filme zu bestimmen, lassen sich mit der Ganz-Metall-Apparatur Augeruntersuchungen durchführen. Da beide Apparaturen bereits an anderer Stelle ausführlich /14-15/ beschrieben wurden, soll in diesem Kapitel lediglich ein schematischer Überblick über die Meßeinrichtungen sowie über die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Änderungen gegeben werden.

2.1. Die Metall-Glas-Apparatur

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, enthält die UHV-Apparatur im Metallteil das Pumpensystem, bestehend aus zwei Adsorptionspumpen AP (Fa. Varian) zur Erzeugung des Vorvakuums und einer Ionengetterpumpe IZ (Fa. Varian, 60 l/s) zur Erzeugung des Hauptvakuums. Die Gesamtdruckmessung erfolgt dabei im



AP1, AP2	Adsorptionspumpen
FV 1-3	Federbalgventile
GV 1-5	Glasventile
MV1, MV2	Metallventile
MG	Metall-Glas-Übergang
GZ	Gaszugaberechen
IZ	Ionengetterpumpe, 60l/s
IM	Ionisationsmanometer
MZ	Meßzelle
TO	Topatron
TH	Thermotron

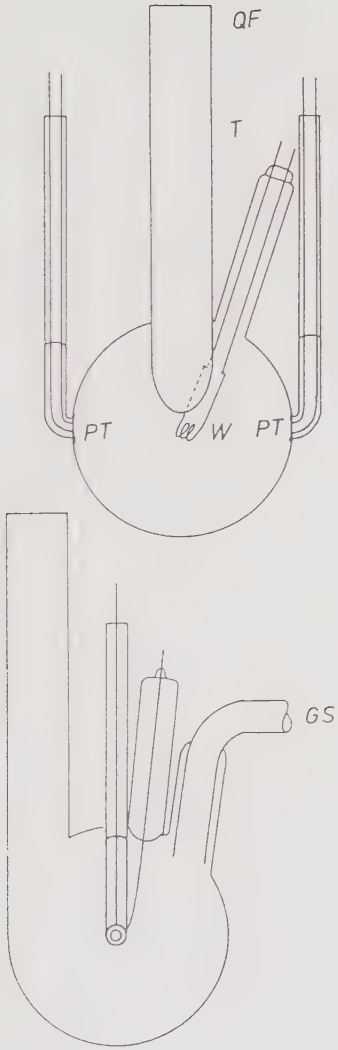
Abb. 1: UHV-Pumpstand der Metall-Glas-Apparatur

Vorvakuum durch ein Thermotron TH (Fa. Varian) , im Hauptvakuum mit Hilfe eines Ionisationsmanometers IM (Fa. Leybold, IM 411). Nach mehrstündigem Ausheizen des Hauptvakuumteils bei T = 550K wird ein Druck von etwa $6 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht. Partialdruckanalysen können mittels eines Massenspektrometers TO (Fa. Leybold, Topatron B) durchgeführt werden. Im Glasteil der Apparatur findet sich neben der Meßzelle MZ noch ein Ampullenrechen, über den die Gaszugaben aus den einzelnen Ampullen durch Zertrümmerungsventile erfolgen.

2.1.1. Die Meßzelle

Einen Schnitt durch die Meßzelle, ein Duran-Glas-Rundkolben von 1000 cm^3 Fassungsvermögen, zeigt Abbildung 2. Neben einem Glasstutzen GS zum Anschluß an die UHV-Apparatur enthält der Kolben eine zweipolige Wolframwendel W, von der aus die Filme auf die Innenwandung der Zelle aufgedampft werden, sowie einen mit einem Quarzfenster QF versehenen Tubus T, durch den bei den photoelektrischen Messungen der Lichtstrahl in die Zelle fällt. Die Bestimmung des elektrischen Widerstands erfolgt durch zwei sich gegenüberliegende, an die Zellenwandung angepreßte Platinringfolien PT, die mit Wolframstehern kontaktiert sind.

Die Meßzelle läßt sich vollständig in ein Dewar-Gefäß eintauchen, das bei Tieftemperaturmessungen mit flüssigem Stickstoff (T = 77K) und bei Hochtemperaturmessungen mit auf T = 423K erhitztem Spezialöl (Ultra-Therm 330 SCB, Fa. Lauda) gefüllt wird. Zur Erwärmung des Öls wird ein Hochtemperatur-Thermostat



QF	Quarzfenster
T	Glastubus
PT	Platinringfolien
W	Wolframwendel
GS	Glasstutzen

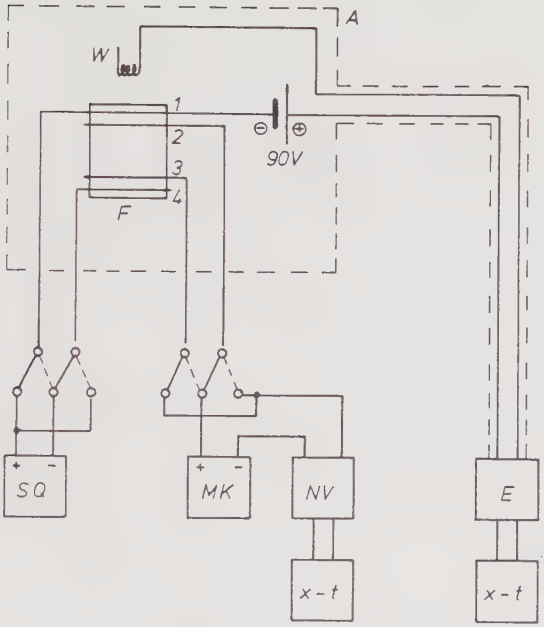
Abb. 2: Die Meßzelle (in zwei Seitenansichten)

(Fa. Lauda) benutzt. Die von der Firma angegebene Maximaltemperatur (T = 473K) konnte jedoch nicht erreicht werden, da sich das Öl bei Temperaturen oberhalb von T = 423 K unter starker Rauchentwicklung zersetzte.

2.1.2. Die Widerstandsmeßanordnung

Während des Aufdampfvorgangs wird der Widerstand in situ mit einem herkömmlichen Digitalmultimeter (Fa. Keithley) gemessen. Zur genauen Bestimmung des Ohm'schen Widerstands des Films wird jedoch eine Kompensationsschaltung (Abb.3) verwendet. Dabei wird jeweils über eine der beiden Zuleitungen der Platinringfolien ein konstanter Strom I = 100µA vorgegeben, während über die beiden anderen Zuleitungen die Kompensationspannung gemessen wird. Als Stromquelle SQ dient ein Digistant der Fa. Burster, als hochohmiges Voltmeter MK wird ein Mikromat-Kompensator der gleichen Firma verwendet. Der Abgleich erfolgt über ein Nullvoltmeter NV der Firma Hewlett-Packard.

Während bei dieser Meßmethode zwar die Zuleitungswiderstände, die in der gleichen Größenordnung wie der zu messende Filmwiderstand liegen, ausgeschaltet werden, ergibt sich dennoch ein Problem durch die Übergangswiderstände, die am Kontakt Film-Platinringfolie auftreten. Da bei schlechter Haftung der Platinringfolien an der Kolbenwandung der Zelle sehr hohe Übergangswiderstände auftreten könnten, müssen die Ringfolien vor jeder Messung sorgfältig überprüft werden.



SQ	Stromquelle
MK	Mikromat-Kompensator
NV	Nullvoltmeter
E	Elektrometerverstärker
x-t	Schreiber
W	Wolframwendel
A	Abschirmkasten

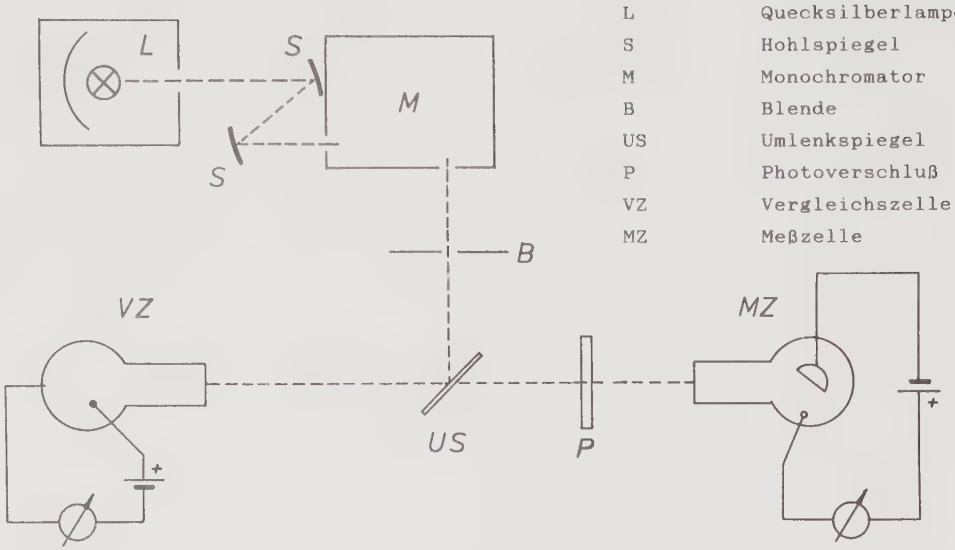
Abb. 3: Anordnung zur Widerstandsmessung

Etwaige Thermospannungen lassen sich - falls diese nicht zu hoch sind - durch Umpolen der Spannung und Mittelung der Meßwerte eliminieren.

2.1.3. Die optische Meßanordnung

Die zu messenden Austrittspotentiale liegen energetisch im Bereich E = 4,5 - 5,5 eV, was einer Wellenlänge im ultravioletten Teil des Spektrums entspricht. Zur Erzeugung der UV-Strahlung wird eine Quecksilberlampe L (Fa. Orig. Hanau Quarzlampen GmbH, St. 75) verwendet, deren Licht über zwei Hohlspiegel S auf den Eingangsspalt eines Monochromators M (Fa. Leiss) fokussiert wird, über den sich der benötigte Bereich des Spektrums ausblenden läßt (siehe Abb. 4). Vom Monochromator M wird der ausgeblendete Strahl über einen Umlenkspiegel US wahlweise in die Meßzelle MZ oder eine als Referenz dienende Vergleichszelle VZ geführt. Die Justierung der optischen Anordnung erfolgt mit Hilfe der intensiven grünen Linie des Quecksilberspektrums.

Als Meßgröße für das Austrittspotential dient der durch die Bestrahlung freigesetzte Elektronenstrom. Dazu wird zwischen dem Film als Kathode und der Wendel W als Anode (Abb. 3) eine Beschleunigungsspannung U = 90V angelegt und die sehr schwachen Photoströme ($I = 10^{-12} - 10^{-14}$A) mit Hilfe eines Elektrometerverstärkers E (Fa. Keithley, Digital Elektrometer 616) bestimmt. Großer Wert wurde dabei auf die Abschirmung der Meß- und Vergleichszelle durch einen Metallkasten A gelegt. Zur Eichung des Monochromators wurde das Spektrum der Quecksilber-



L	Quecksilberlampe
S	Hohlspiegel
M	Monochromator
B	Blende
US	Umlenkspiegel
P	Photoverschluß
VZ	Vergleichszelle
MZ	Meßzelle

Abb. 4: Optische Meßapparatur

dampflampe mit der Vergleichszelle aufgenommen (Abb. 5). Über dieses Spektrum kann durch Literaturvergleich /16-17/ eine Zuteilung der Wellenlängen zur Skaleneinteilung des Monochromators vorgenommen werden (Abb. 6). Um hier systematische Fehler auszuschließen, muß die Eichung vor jeder Messung überprüft werden.

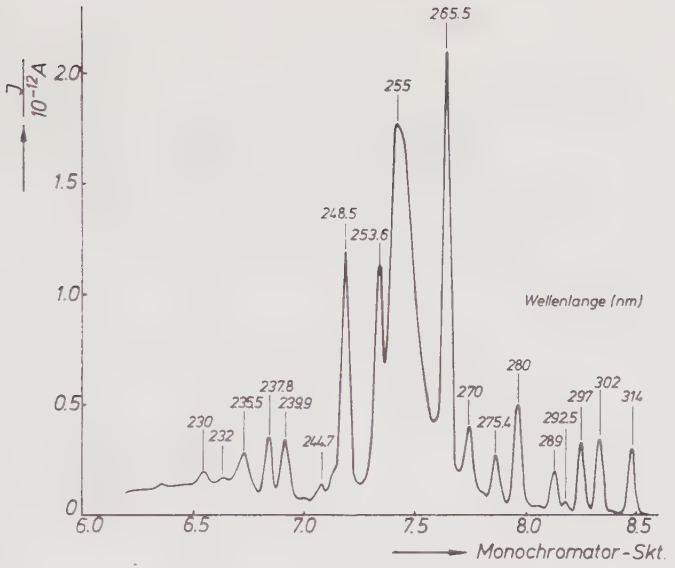


Abb. 5: Spektrum der Quecksilberdampflampe

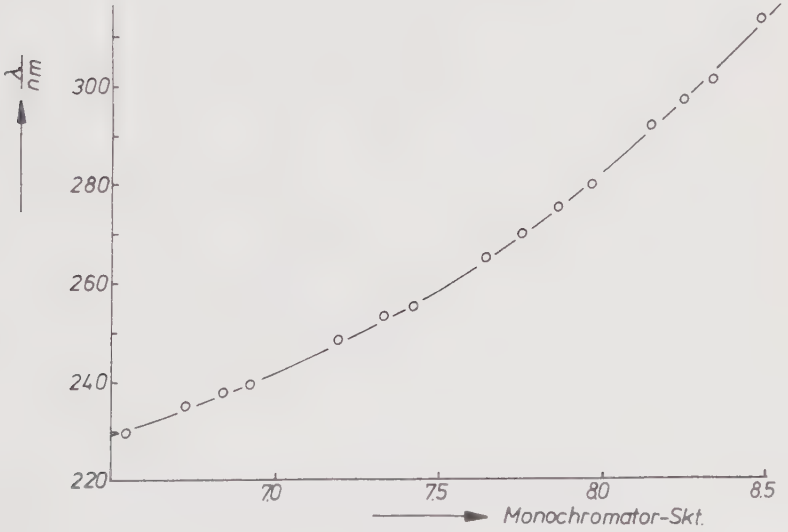
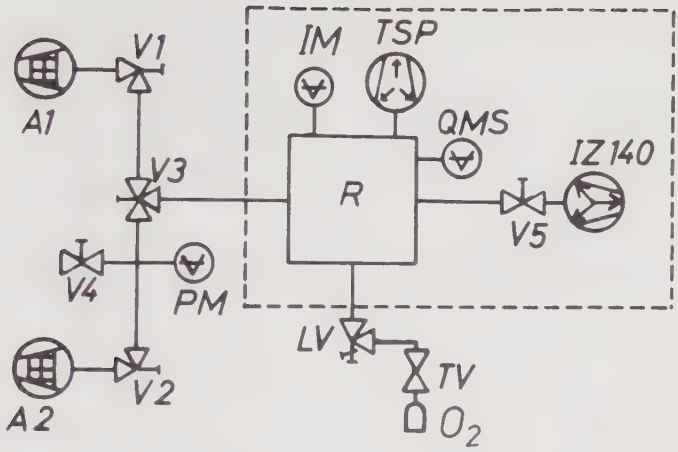


Abb. 6: Eichung des Monochromators

2.2. Die Ganz-Metall-Apparatur

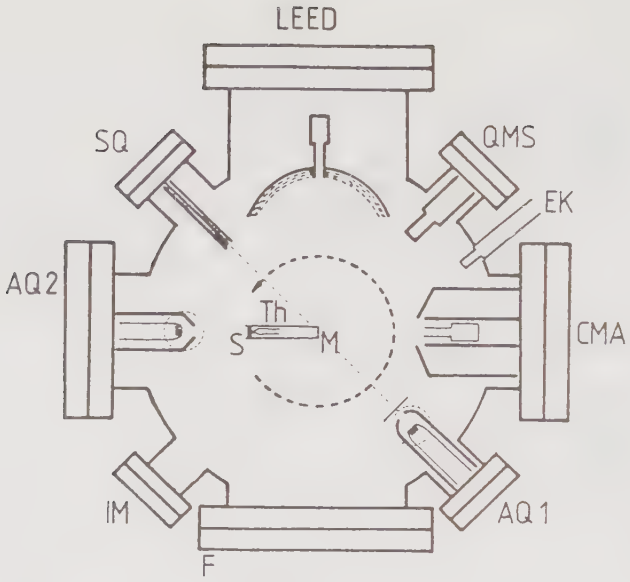
Hierbei handelt es sich um einen kommerziellen Edelstahl-UHV-Pumpstand der Fa. Varian. Der in Abb. 7 dargestellte Teil besteht im wesentlichen aus zwei Adsorptionspumpen, einer Ionengetter- und einer Titansublimationspumpe, mit deren Hilfe sich nach dem Ausheizen ein Basisdruck von $p = 5 \cdot 10^{-8}$ Pa erzielen läßt.

Einen schematischen Überblick über die Meßgeräteanordnung zeigt Abb. 8. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit beschriebenen Augeruntersuchungen bietet die Apparatur auch die Möglichkeit, LEED (Low Energy Electron Diffraction) - Experimente durchzuführen /15/. Wegen der Polykristallinität der hier untersuchten Systeme konnte diese Möglichkeit aber nicht genutzt werden.



R	UHV-Rezipient
A_1 , A_2	Adsorptionspumpen
IZ 140	Ionengetterpumpe, 140l/s
TSP	Titansublimationspumpe
PM	Vorvakuum-Manometer
IM	Ionisationsmanometer
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
V_1 , V_2	Eckventile
V_3	Ganzmetall-Kreuzventil
V_4	Belüftungsventil
V_5	Metallventil der IZ-Pumpe
LV	UHV-Dosierventil
TV	Trümmerventil
O_2	Sauerstoff-Vorratskolben aus Duranglas

Abb. 7: UHV-Pumpstand der Ganz-Metall-Apparatur



LEED	3-Gitter-LEED-Optik
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
CMA	Zylindrischer Spiegel-Analysator mit integraler Elektronenquelle
EK	Elektronenquelle für streifenden Einfall
AQ1	Metallaufdampfquelle mit Abdeckung
AQ2	Metallaufdampfquelle
SQ	Schwingquarz
F	Pyrex-Fenster
IM	Ionisationsmanometer
Th	Chromel-Alumel Mantelthermoelement
M	Manipulator
S	Substrat

Abb. 8: Schematischer Überblick über die Anordnung der Meßgeräte.

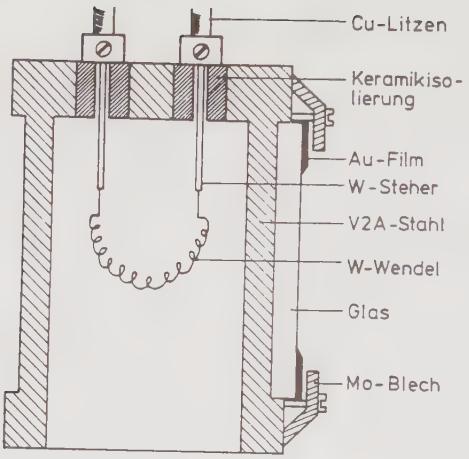
2.2.1. Der Probenhalter

Da die ursprünglich vorhandene Vorrichtung nur zur Kontaktierung und Heizung von Silizium-Einkristallen diente /18/, war es nötig, für die Ganz-Metall-Apparatur eine neue Probenhalterung zu konstruieren. Bei der Neukonstruktion mußten im wesentlichen zwei Punkte beachtet werden:

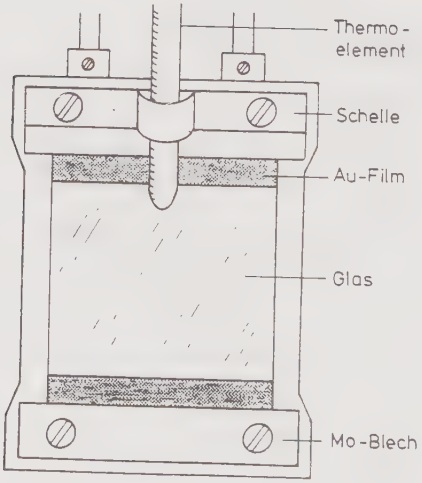
- zur Erdung sollte der auf das Glassubstrat aufgedampfte Metallfilm gut mit der Halterung kontaktiert sein,
- zudem sollte die Möglichkeit bestehen, die Probe zu heizen.

Einen Schnitt durch den neuen, aus einem quaderförmigen V2A-Hohlblock bestehenden Probenhalter zeigt Abb. 9a. Der aus Duran-Glas bestehende Filmträger mit den Abmessungen $12 \times 12 \times 1.5$ mm³ ist an einer Seitenfläche des Blocks angebracht.

Vor dem Einsetzen in die Halterung wird der Glasträger mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt und anschließend bei 473K getrocknet. In einer getrennten Vakuumapparatur werden dann mit Hilfe einer Maske zwei Goldkontaktschichten von $d = 0{,}2\mu m$ Dicke aufgedampft. Die Kontaktierung dieser Schichten (Abb. 9a, b) erfolgt über zwei durch Schrauben aufgepreßte, 0,3 mm starke Molybdänbleche, die gleichzeitig über das nach außen führende Thermoelement geerdet werden können. Das Metall-Mantel-Thermoelement der Fa. Heraeus (Thermopaar: Chromel-Alumel, Mantel: V2A-Stahl) ist über eine Schelle an der Molybdänhalterung befestigt.



a) Querschnitt



b) Vorderansicht

Abb. 9: Der Probenhalter

Zur Trägerbeheizung ist eine Wolfram-Wendel im hohlen Innenraum des Probenhalters angebracht. Als Stromzufuhr dienen zwei gegen das Gehäuse mit Glas isolierte Kupferlitzen. Mit dieser Anordnung können die Proben bis auf Temperaturen um T = 573K aufgeheizt werden; höhere Temperaturen können zwar prinzipiell erreicht werden, wurden aber in dieser Arbeit wegen der zur Koagulation neigenden Kupferfilme nicht eingestellt (siehe dazu auch Abschnitt 5.1.2.). Die Temperaturkonstanz liegt bei T = ± 3K, nach einem Zeitintervall von etwa einer Stunde muß jedoch nachgeregelt werden.

2.2.2. Augerspektrometer und Meßwerterfassung

Die Augerspektren werden mit einem kommerziellen Auger-System der Firma Varian aufgenommen, wobei zur Bestimmung der spektralen Energieverteilung der Elektronen ein single-focus Zylinderspiegelanalysator (CMA) dient. In einem nachgeschalteten 15-stufigen Cu-Be-Photomultiplier werden die mit der CMA-Optik abgebildeten Elektronen verstärkt und mit Hilfe der Modulationstechnik /19/ und eines phasen-empfindlichen Lock-In-Verstärkers (PAR 128A) elektronisch differenziert.

Vor der Aufnahme eines Spektrums ist darauf zu achten, daß sowohl die Probe sorgfältig positioniert, wie auch der Strahl exakt justiert sind, da beide Einstellungen sowohl die Auflösung, als auch die energetische Lage der Peaks beeinflussen. Durch Variation des Probenabstandes, der Strahlfokussierung und Strahlablenkung wird die Größe und energetische Lage des Peaks optimiert (durchgeführt an Hand des 60eV-Signals des

Kupfers). Die relative Auflösung des Spektrometers wird über die Energiedifferenz zwischen Maximum und Minimum der ersten Ableitung des Primärpeaks (Abb. 10) bestimmt. Die maximale Auflösung des Analysators beträgt bei optimaler Justierung $\Delta E/E = 0.6\%$.

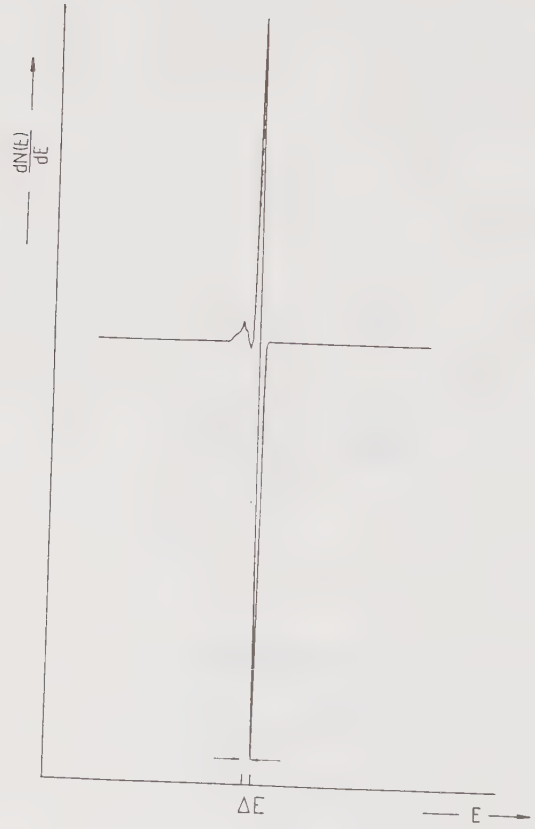


Abb. 10: Erste Ableitung des Primärpeaks

Zur rechnergestützten Erfassung der Spektren konnte auf einen Fundus aus bereits in einer früheren Arbeit /15/ verwendeten Geräte zurückgegriffen werden. Der Aufbau zur rechnergestützten Datenerfassung wurde neu konzipiert und mit einem leistungsfähigen Programm zur Meßwerterfassung versehen. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Geräte. Die Kommunikation zwischen dem Mikrorechner CBM 8032 und dem Augerspektrometer erfolgt über einen Analog-Digital-Wandler (ANDI) der Fa. Zahner Elektrik, der bei einer Breite von 12 bit im Bereich von U = -2048mV bis + 2047mV eine Auflösung von 1mV erzielt. Da zur Ansteuerung des Augerspektrometers eine Spannung von U = 0 - 10V benötigt wird, muß das A/D-Signal von U = - 2V bis + 2V über ein Interface auf diesen Bereich verstärkt werden. Eine Verstärkerplatine, die darüberhinaus eine variable Verstärkung des Ausgangssignals erlaubt, wurde zu diesem Zweck neu konstruiert /20/. Da die vom Lock-In-Verstärker gelieferten Signalspannungen im Bereich von U = +1V bis -1V liegen, können sie direkt am Analogeingang des A/D-Wandlers verarbeitet werden.

An den Analogausgängen des A/D-Wandlers kann eine Reihe von zusätzlichen Geräten, wie Speicheroszilloskop und x-y-Schreiber, zugeschaltet werden.

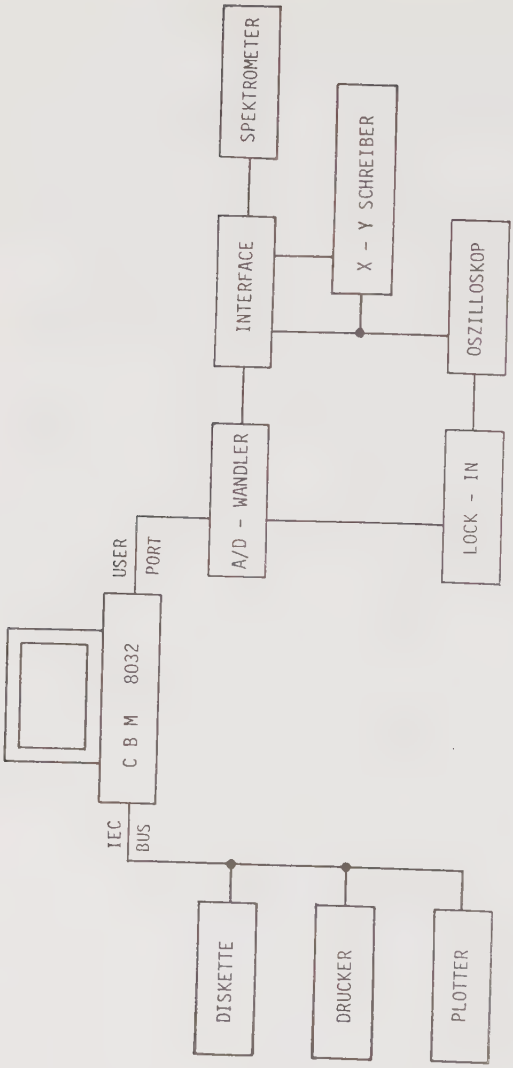


Abb. 11: Blockschaltbild des Meßwerterfassungssystems

Zur Durchführung der Messungen sind zunächst die Programme 9-Lampe 8032 und 8-Symes 2 notwendig, die im wesentlichen zum Laden der Maschinenprogramme für die Steuerung des A/D-Wandlers dienen /21/. Die Aufgaben zur Meßwerterfassung bzw. Prozeßsteuerung bei der Augerelektronenspektroskopie übernimmt dann das Programm 30-Auger /20/.

Mit dem Meßprogramm 30-Auger wird zunächst der Rampengenerator des Spektrometers auf die gewünschten Energiebereiche geeicht. Dabei ist es möglich, bis zu sechs Bereiche zu erfassen. Die Auflösung der Messung wird dabei durch die Anzahl der Meßwerte und die Größe des Energiebereichs bestimmt.

Um bereits während der Messung das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird jeder abgespeicherte Meßwert als Mittelwert aus fünf Einzelmessungen gebildet. Durch geeignete Wahl eines weiteren Parameters (Averagekonstante) kann zusätzlich eine Mittelung über mehrere Spektren durchgeführt werden. Als Kontrollmöglichkeit während der Messung wird das Spektrum über ein Speicheroszilloskop überwacht. Vor der Abspeicherung der Daten auf Diskette - hier konnten durch Verwendung der Systemerweiterung Andi-BASIC 2.0 Speicherdichte und Abspeicherzeit um einen Faktor fünf verbessert werden - können die Spektren auf einen x-y-Schreiber aufgezeichnet werden. Die wesentlichen Parameter - Anzahl der Meßpunkte, System, Belegung, Meßbereich, etc. - werden auf einem Drucker (Fa. NEC) dokumentiert.

Die Bearbeitung der Spektren erfolgt im wesentlichen mit dem von Brenk /21/ erstelltem Programm RABPE. Die graphische Dar-

stellung der Spektren auf den Plotter PL 1000 (Fa. Yokogawa Hokushin Electric) erfolgt mit Hilfe des Programms PLOT /22/.

Die im Kapitel 5.4 und 5.5 dargestellten Augerspektren wurden auf die oben genannte Weise erhalten.

3. Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel soll kurz auf die Herstellung der Metallfilme und auf das Vorgehen bei den Gaszugaben eingegangen werden.

3.1. Herstellung und Schichtdickenbestimmung der Metallfilme

Die Herstellung der Metallfilme erfolgt durch Vakuumverdampfung. Das zu untersuchende Material wird in Form von spektralreinen Drähten auf eine als Trägermaterial dienende Wolframwendel aufgebracht und dort im UHV zunächst zu einer Kugel geschmolzen, bevor das eigentliche Abdampfen auf den Glasträger beginnt. In beiden Apparaturen werden die Filme unter identischen Bedingungen mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von 1 - 2 nm/min unter einem Restgasdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ Pa bei Raumtemperatur aufgedampft und im Anschluß daran bei höheren Temperaturen getempert (siehe auch Abschnitt 5.1.).

In der Metall-Glas-Apparatur wird der Aufdampfvorgang über die Änderung des Widerstands des aufgedampften Films gesteuert.

Der genaue Wert der Schichtdicke d der Filme kann jedoch erst nach Beendigung des Experiments durch Herauslösen des Films mit konzentrierter Salpetersäure mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie+ bestimmt werden.

+ Dankenswerterweise durchgeführt von Herrn B.O'Brien, Institut für Anorganische Chemie

Dabei gilt die Beziehung:

$$d = m/\rho \cdot A \qquad (3.1)$$

ρ = Dichte des kompakten Materials

m = Masse des Films

A= bedampfte Oberfläche (im vorliegenden Fall A = 493 cm^2)

Die Genauigkeit dieser Methode beträgt etwa 5%. Eine weitere Fehlerquelle dürfte darin liegen, daß die Bedampfung des Glaskolbens, auf Grund der Schwierigkeit die Aufdampfwendel in der Mitte der Meßzelle zu zentrieren, nicht einheitlich erfolgt.

Für den Fall der Ganz-Metall-Apparatur kann die Schichtdicke d mit Hilfe eines Schwingquarz-Meßsystems der Fa. Kronos in situ bestimmt werden. Parallel zum Glasträger wird dabei ein Schwingquarz mit der Probe bedampft. Aus der Änderung des Schwingungsverhaltens läßt sich dann unter Berücksichtigung der Geometrie die Schichtdicke d nach folgender Gleichung angeben :

$$d = F/\rho \cdot K \qquad (3.2)$$

F = abgelesener Meßwert

ρ = Dichte des kompakten Materials

K = Geometrie-Faktor: (Abstand: Wendel-Filmträger/Abstand: Wendel- Schwingquarz)^2

Einen Überblick über die Meßanordnung gibt Abb. 12. Der Glastubus G verhindert das Bedampfen der gesamten Apparatur und besitzt je eine Öffnung zum Filmträger S und zum Schwingquarz SQ. Zusätzlich kann die Öffnung zum Filmträger mit einer µ-Metall-Scheibe abgedeckt werden. Während des Aufdampfens muß darauf geachtet werden, daß auch die als Kontakte dienenden Goldschichten mit bedampft werden, um eine einwandfreie Kontaktierung bzw. Erdung zu gewährleisten.

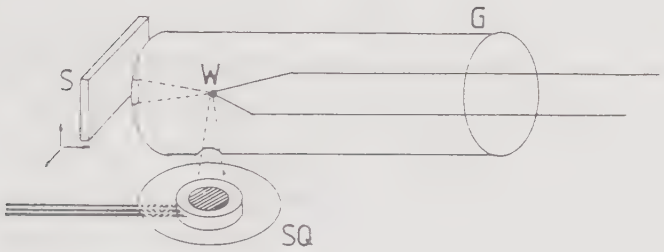


Abb. 12: Aufdampfgeometrie (Bezeichnungen siehe Text)

Die wesentliche Fehlerquelle bei dieser Methode der Schichtdickenbestimmung liegt vor allem in der starken Beeinflussung des Meßkopfes durch Temperaturschwankungen (verursacht durch die heiße Aufdampfquelle). Abschließend sind in Tabelle 1 ei-

nige charakteristische Kenngrößen /23/ für die in dieser Arbeit verwendeten Metalle zusammengestellt.

Metall	Schmelzpunkt T [°C]	Molekulargewicht M [g/mol]	Dichte ρ [g/cm³]
Cu	1084	64	8.9
Au	1063	197	19.3

Tab. 1: Charakteristische Kenngrößen /23/

3.2. Gaszugaben

Die Zuleitung der zu untersuchenden Gase (Sauerstoff, Kohlenmonoxid) erfolgt in der Metall-Glas-Apparatur über einen Gaszugaberechen an der UHV-Apparatur (Abb. 1). Dazu wird in einem separaten UHV-Abfüllpumpstand Sauerstoff durch Erhitzen von Bariumperoxid und Kohlenmonoxid durch Erhitzen von Calciumoxalat erzeugt und mit gewünschten Druck in mit Zertrümmerungsventilen versehene Glasampullen abgefüllt, die dann am Gaszugaberechen angebracht werden.

Die Gasadsorptionsexperimente werden ausschließlich im Glasteil der Apparatur, nach Abtrennung des Metallteils und der Ionengetterpumpe, durchgeführt. Dieses Verfahren bietet die folgenden Vorteile:

- störende Wechselwirkungen der zugegebenen Gase mit den reaktiven Metallwänden (z.B. Austauschreaktionen) und der Ionengetterpumpe (Memory-Effekt) werden verhindert,

- die Möglichkeit, im Falle der verwendeten kugelförmigen Meßzelle die absolute Gasbelegung in Einheiten von pro cm^2 geometrischer Filmoberfläche adsorbierten Teilchenzahlen anzugeben. Diese Größe ergibt sich aus der Zahl der zugebenen Gasteilchen (bekannt aus dem Ampullendruck), der Filmoberfläche ($A = 493\ cm^2$) und dem gemessenen Gleichgewichtsdruck vor und nach der Gaszugabe.

Bei Gasadsorptionsexperimenten in der Ganz-Metall-Apparatur kommen die vorstehend geschilderten Nachteile - insbesondere, wenn höhere Gasdrücke angewendet werden - voll zum Tragen. Abb. 13 zeigt die Massenspektren, die in einem Adsorptionsversuch vor ($P(IM) = 5 \cdot 10^{-8}$ Pa) und während einer Sauerstoffzugabe (Sauerstoffdosierdruck $p \approx 10^{-3}$ Pa) aufgenommen wurden. Dabei ergibt insbesondere die Auswertung des Spektrums 13b, daß sich nach den Gaszugaben im Restgas neben Sauerstoff verschiedene Edelgase (Neon, Helium), Wasserstoff sowie ein großer Anteil an Kohlenmonoxid (Masse 28) befinden. Aus diesem Spektrum läßt sich schließen, daß ein großer Teil des Sauerstoffs an den Wänden des Rezipienten adsorbiert wird und in Austauschreaktionen dort gebundene Gasteilchen freisetzt. Neben diesen Wandeffekten dürfte auch der Memory-Effekt der Ionengetterpumpe eine Rolle spielen. Diese Effekte machten sich insbesondere bei den zur Oxidation der Filme notwendigen hohen Sauerstoffdrücken bemerkbar.

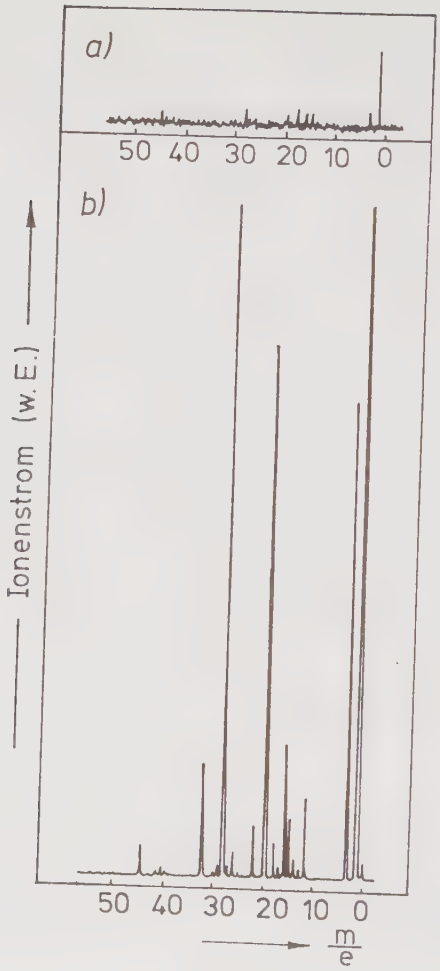


Abb. 13: Massenspektren vor a) und nach den Sauerstoffzugaben b).

Da eine Reaktion der Restgase, insbesondere Kohlenmonoxid, mit den Kupferfilmen nicht auszuschließen ist (vgl. Kapitel 5.4.) wurde der Großteil der Gasadsorptionsexperimente in der Metall-Glas-Apparatur durchgeführt.

4. Theoretische Grundlagen und Auswertverfahren

Dieses Kapitel soll sowohl einen kurzen Überblick über die wesentlichen theoretischen Grundlagen geben, als auch auf die verschiedenen Auswertungsverfahren eingehen, die im Kapitel 5 Verwendung finden. Für eine ausführliche Darstellung der Theorie sei hier weiter verwiesen auf /24-25/ zum Thema Austrittspotentiale, auf /26/ zum Thema Widerstand und auf /27-29/ zum Thema Augerelektronenspektroskopie.

4.1. Das Austrittspotential

4.1.1. Grundlagen und Definitionen

Als sensibler Indikator sowohl für den chemischen als auch strukturellen Zustand der Festkörperoberfläche gilt das Austrittspotential Φ, dessen Messung aus diesem Grund eine weitverbreitete Analysenmethode darstellt. Definiert wird das Austrittspotential Φ als die minimale Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen /25/. Damit läßt sich Φ als Potentialdifferenz schreiben:

$$\Phi = \Phi(+\infty) - \mu \qquad (4.1)$$

mit $\Phi(+\infty)$ = elektrostatische Energie des unendlich weit von der Oberfläche entfernten Elektrons, entspricht dem Vakuumniveau E_v;

μ = elektrochemisches Potential der Elektronen, entspricht der Fermi-Energie E_F.

Gliedert man das elektrochemische Potential μ weiter auf in die Komponenten $\bar{\mu}$ und $\Phi(-\infty)$, die für das chemische Potential bzw. das elektrostatische Potential stehen (Abb. 14), so ergibt sich für Φ der Ausdruck:

$$\Phi = \Delta\Phi^* - \bar{\mu} \qquad (4.2)$$

$\bar{\mu}$ stellt das chemisches Potential der Elektronen relativ zum mittleren elektrostatischen Potential im Kristallinneren und somit den reinen Volumenanteil des Austrittspotentials dar, während $\Delta\Phi^* = \Phi(+\infty) - \Phi(-\infty)$ der oberflächenspezifischen Barriere entspricht, die durch Ausbildung einer Dipolschicht an der Oberfläche entsteht.

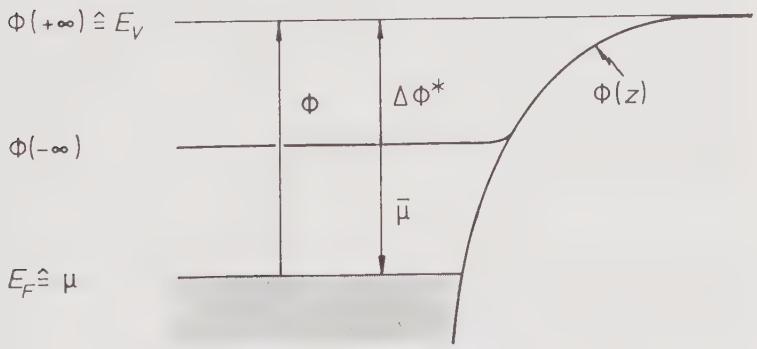


Abb. 14: Energieschema zur Definition des Austrittspotentials

$\Delta\Phi^*$ ist stark abhängig von der Elektronendichte n(z) senkrecht zur Oberfläche und wurde unter der Annahme eines "uniform-positive-background"-Modells von Lang und Kohn /30/ berechnet. In diesem Modell wird die von den Ionenrümpfen des Metalls verursachte periodische Ladungshülle durch eine konstante mittlere Ladungsdichte $n_+(z)$ ersetzt, die an der Festkörperoberfläche auf den Wert 0 springt. Durch Anwendung des "charge-density-functional"-Formalismus läßt sich aus $n_+(z)$ die Elektronendichte n(z) senkrecht zur Oberfläche berechnen. Wie in Abb. 15 zu erkennen ist, reicht die Elektronendichte über die Oberfläche hinaus und bildet dort eine negativ geladene Zone, während sich im Festkörper unter der Oberfläche eine positiv geladene Schicht ausprägt, was ingesamt zur Erzeugung einer Dipolschicht D führt (Abb. 16).

Betrachtet man die groben Vereinfachungen dieses Modells, d.h.

- strukturlose Oberfläche
- unendlich in x-y-Richtung ausgedehnte Festkörperoberfläche
- konstante Ladungsdichte

so wird verständlich, daß dieses Modell nur eine qualitativ richtige Beschreibung des Austrittspotentials liefern kann. Die Abhängigkeit der Größe Φ von verschiedenen Oberflächenorientierungen ein und desselben Metalls kann zum Beispiel nicht erklärt werden (vgl. auch Tab. 3, Kapitel 5.1.4.)

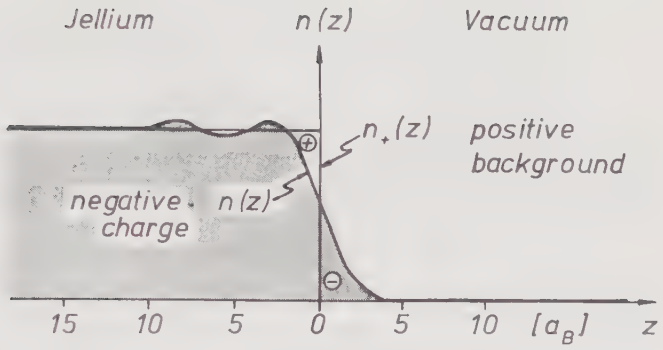


Abb. 15: "Uniform-positive-background"-Modell

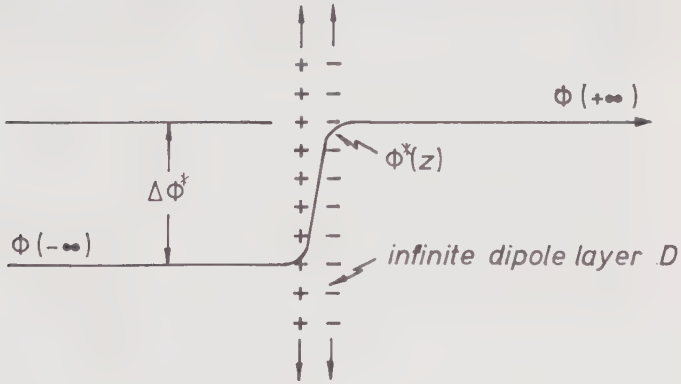


Abb. 16: Schematische Darstellung der auf der Oberfläche entstandenen Dipolschicht D.

In einem relativ einfachen Modell lassen sich diese oberflächenspezifischen Effekte qualitativ gut verstehen. Dieses Modell geht auf Arbeiten von Smoluchowski in den Jahren um 1940 zurück /24,31/ und startet mit der Annahme, daß $n_+(z)$ an der Oberfläche stark strukturiert ist. Als Erklärung dient der "electron-smoothing"-Effekt. Geht man (Abb. 17a) davon aus, daß zunächst in der Nähe der Ionen die Elektronendichte größer ist als zwischen den Atomrümpfen, so ergibt sich für die Elektronen eine energetisch ungünstige Verteilung. Damit das System ins Gleichgewicht kommt, werden einige Elektronen in die Täler zwischen den Atomrümpfen rutschen und es wird sich im Mittel eine geglättete Elektronenverteilung einstellen ("electron-smoothing"). Daraus resultiert eine positive Ladungsschicht über und eine negative Ladungsschicht in der Festkörperoberfläche, also eine Dipolschicht, die einen entgegengesetzten Effekt hervorruft wie die zuvor genannte Oberflächenbarriere (Abb. 17b). Je lockerer die Oberfläche gepackt ist, d.h. je rauher sie ist, desto ausgeprägter ist der Smoluchowski- Effekt. Rauhere Oberflächen besitzen somit ein kleineres Austrittspotential als glatte. Dies liefert auch eine Erklärung für die Abhängigkeit des Austrittspotentials von der Oberflächenstruktur.

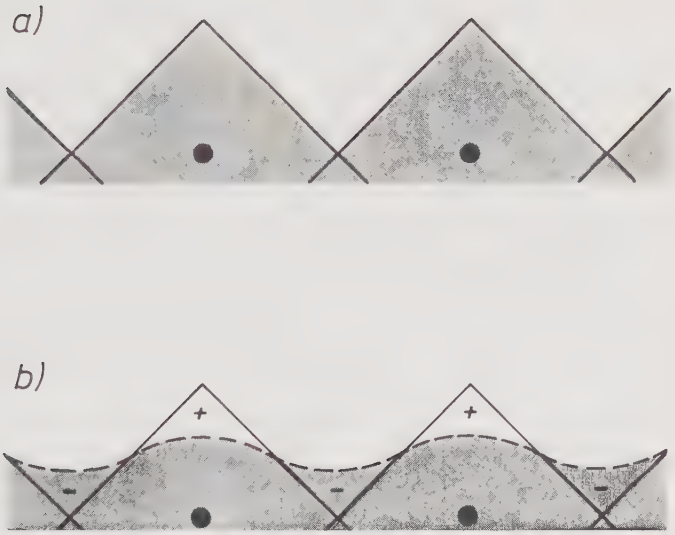


Abb. 17: Darstellung zum Smoluchowski - Modell:
a) energetisch instabile Ladungsverteilung
b) "electron-smoothing"

4.1.2. Austrittspotentiale und Gasadsorption

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, ist der Oberflächenterm $\Delta\Phi^3$ des Austrittspotentials Φ stark abhängig von der Elektronenverteilung an der Festkörperoberfläche. Bei der Adsorption von Teilchen auf Oberflächen beobachtet man daher in der Regel eine Änderung des Austrittspotentials $\Delta\Phi = \Phi' - \Phi$ mit Φ, Φ' = Austrittspotential vor und nach Gasadsorption.

Die Theorie der durch Adsorption induzierten Austrittspotentialänderungen geht auf eine klassische Arbeit von Langmuir /32/ zurück. Dabei geht man davon aus, daß die Änderung des Austrittspotentials $\Delta\Phi$ auf die durch die Ladung q des adsorbierten Teilchens (bzw. dessen Spiegelladung) induzierte Dipolschicht zurückgeführt werden kann. $\Delta\Phi$ ist somit in erster Linie proportional zur Zahl der adsorbierten Teilchen n und zum Dipolmoment P des Adsorbatkomplexes. Man erhält die sogenannte Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta\Phi = \pm\frac{1}{\varepsilon_o} \cdot P \cdot n \qquad (4.3)$$

mit P = q·d Dipolmoment

q = Ladung des adsorbierten Teilchens

d = Abstand des adsorbierten Teilchens von der Oberfläche

n = Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen

ε_o = Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon_o = 8.854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)

Das negative Vorzeichen gilt, wenn die Adsorption in der Weise stattfindet, daß das positive Ende des Dipols von der Oberfläche wegweist.

Gemäß dieser Gleichung erwartet man einen linearen Zusammenhang zwischen Austrittspotentialänderung und Belegung, der jedoch experimentell häufig, insbesondere bei höherer Belegung, nicht gefunden wird. Da in diesem Fall die gegenseitige Beeinflussung der Dipole einen nicht zu vernachlässigenden Effekt darstellt, kann Gleichung (4.3) nur für den Grenzfall $n \to 0$ angewendet werden. Für diesen Fall läßt sich das Anfangsdipolmoment P_o bestimmen durch

$$P_o = \varepsilon_o \left(\frac{\delta \Delta\Phi}{\delta n} \right)_{n \to 0} \qquad (4.4)$$

Bei höheren Belegungen muß die gegenseitige Wechselwirkung der Dipole in der Adsorptionsschicht und die dadurch hervorgerufenen Depolarisationseffekte berücksichtigt werden. Gemäß einem Ansatz von Topping /33/ ergibt sich dann eine modifizierte Beziehung zwischen Austrittspotentialänderung und Belegung /34/

$$\Delta\Phi = \frac{P_o \, n}{\varepsilon_o \left(1 + 9 \, \alpha \, n^{3/2} \right)} \qquad (4.5)$$

α = effektive, belegungsunabhängige Polarisierbarkeit.

Schreibt man Gleichung (4.5) in der Form

$$\frac{n}{\Delta\Phi} = \frac{\varepsilon_o}{P_o} + \frac{9 \, \alpha \, \varepsilon_o}{P_o} \, n^{3/2} \qquad (4.6)$$

so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $n/\Delta\Phi$ und $n^{3/2}$. Aus der graphischen Auftragung läßt sich aus dem Achsenabschnitt das Anfangsdipolmoment P_o und aus der Steigung die Polarisierbarkeit α bestimmen.

Neben diesem Modell gibt es noch eine Reihe weiterer Modelle, die teilweise eine Weiterentwicklung des Topping-Ansatzes darstellen /35-36/ oder auf der Basis quantenmechanischer Prinzipien entwickelt wurden /24,37/.

4.2. Die Fowler-Methode

Für die Bestimmung des Austrittspotentials eines Metalls bieten sich verschiedene Methoden an, die sich entweder auf die Ermittlung der Absolutwerte oder der relativen Änderung von Austrittspotentialen stützen. Einen guten Überblick über die verschiedenen Methoden findet man in ausführlichen Artikeln von Rivière /38/ und Hölzl et al. /24/.

In der vorliegenden Arbeit wird das Austrittspotential Φ direkt ermittelt, indem die Energie E bestimmt wird, die den Elektronen zugeführt werden muß, um den Metallverband zu verlassen. Die Energiezufuhr erfolgt dabei durch Einstrahlung von Licht einer geeigneten Frequenz ν, wobei im Grenzfall gilt

$$e\Phi = h\nu_o \qquad (4.7)$$

mit e = Elementarladung

h = Planck'sches Wirkungsquantum

ν_o = Grenzfrequenz

Über die Abhängigkeit des Stroms der emittierten Elektronen von der eingestrahlten Lichtfrequenz kann dann nach der Fowler-Theorie /39/ das Austrittspotential Φ bestimmt werden. Kernstück der Theorie ist dabei die Angabe eines funktionalen Zusammenhangs zwischen der experimentell bestimmten Quantenausbeute I, der absoluten Temperatur T und der Strahlungsfrequenz ν in folgender Form:

$$I = \alpha \frac{4\pi\, m\, e\, k^2\, T^2}{h^3} f(\delta) \tag{4.8}$$

mit

$$f(\delta) = \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - (e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} + \frac{e^{-3\delta}}{3^2} \pm \ldots) \tag{4.9}$$

und

$$\delta = \frac{h\,\nu - e\,\Phi}{k\,T} \tag{4.10}$$

wobei gilt α = Wechselwirkungskoeffizient

m = Elektronenmasse

k = Boltzmannkonstante

Unter der Quantenausbeute I versteht man die Anzahl der emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon. Führt man zusätzlich als Abkürzung ein

$$M = \alpha \frac{4\pi\, m\, e\, k^2}{h^3} \tag{4.11}$$

so lautet Gleichung (4.8)

$$\frac{I}{T^2} = M\, f(\delta) \tag{4.12}$$

M wird als Mengenkonstante bezeichnet. Durch Logarithmieren dieser Gleichung folgt dann

$$\log (I/T^2) = \log M + F(\delta) \tag{4.13}$$

mit

$$F(\delta) = \log f(\delta) \tag{4.14}$$

Eine Tabelle der Funktion F(δ) findet sich in /17/.

Trägt man log (I/T^2) in Abhängigkeit von $h\nu/kT$ auf, so läßt sich aus der Horizontalverschiebung der Meßkurve gegenüber F(δ) das Austrittspotential in der Form $e\Phi/kT$, aus der Vertikalverschiebung der Meßkurve gegenüber F(δ) die Mengenkonstante M in der Form log M entnehmen.

Für die praktische Bestimmung der Austrittspotentiale in dieser Arbeit ist es jedoch möglich, die obigen Gleichungen zu vereinfachen, indem man als Näherung verwendet,

$$F(\delta) \sim \frac{\delta^2}{2} \tag{4.15}$$

d.h. indem man sowohl $\frac{\pi^2}{6}$, als auch die Exponentialterme vernachlässigt. Fordert man dazu, daß die weggelassenen Terme nicht mehr als 1% an $f(\delta)$ ändern dürfen, so muß gelten $\delta \geq 20$, was wiederum bedeutet, daß die vorgenommenen Näherungen gültig sind in einem Temperaturbereich von etwa 100 - 400K, wenn die Meßwerte ab einem Mindestabstand von ca. 0.2eV vom Austrittspotential erfaßt werden. Dies trifft auf alle hier dargestellten Messungen zu. Unter dieser Voraussetzung gilt dann /40-41/

$$I \sim M T^2 \frac{\delta^2}{2} \qquad (4.16)$$

oder

$$\sqrt{I} \sim \frac{1}{k}\sqrt{\frac{M}{2}} \, (h\nu - h\nu_o) \qquad (4.17)$$

Trägt man $\sqrt{I}$ gegen die Energie hν auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung die Mengenkonstante M und aus deren Achsenabschnitt das Austrittspotential Φ bestimmt werden kann.

Da die zur Auswertung notwendige Quantenausbeute I nicht gemessen werden kann - die absolute Zahl der absorbierten Photonen ist mit der hier verwendeten Anordnung nicht bestimmbar - wird statt dessen eine relative Quantenausbeute mit Hilfe der Vergleichszelle ermittelt. Bezeichnet I_{Vz}, J_{Vz} die Quantenausbeute und den Photostrom der Vergleichszelle und I_{Mz}, J_{Mz} die entsprechenden Größen der

Meßzelle, so gilt:

$$I_{Mz} = I_{vz} \frac{J_{Mz}}{J_{vz}} \qquad (4.18)$$

bzw.

$$\sqrt{I_{Mz}} = \sqrt{I_{vz}} \sqrt{\frac{J_{Mz}}{J_{vz}}} \qquad (4.19)$$

Zur Ermittlung der Quantenausbeute I_{vz} der Vergleichszelle in Abhängigkeit der Frequenz ν wurde die Vergleichszelle in früheren Arbeiten /41-42/ geeicht.

4.3. Der spezifische Widerstand

Widerstandsmessungen eignen sich besonders zur Charakterisierung dünner Metallfilme. Während der Einfluß der Elektronenstreuung an den äußeren Begrenzungsflächen beim kompakten Material gegenüber Volumeneffekten vernachlässigt werden kann, fällt er bei dünnen Metallschichten erheblich ins Gewicht. Da bei Gasadsorption an der Oberfläche dünner Filme der Elektronenfluß zusätzlich stark beeinflußt werden kann, stellt auch die Bestimmung des spezifischen Widerstands eine sehr sensitive Methode zur Charakterisierung von mit Gas belegten Filmen dar /26,43/.

Eine Diskussion der Auswertverfahren und verschiedener Modelle soll erst im Kapitel 5 an Hand der Meßergebnisse durchgeführt werden. Hier sei nur allgemein darauf hingewiesen, daß sich der spezifische Widerstand ρ aus dem mit Hilfe der Kompen-

sationsmethode gemessenen Widerstand R und der analytisch bestimmten Filmdicke d wie folgt berechnen läßt:

$$\rho = \frac{R\,d}{F} \qquad (4.20)$$

mit $$F = 0.733 \log \left(\tan \frac{\omega}{2}\right) \text{ /44/} \qquad (4.21)$$

Der Faktor F (=0.86) hat hier die Bedeutung eines geometrischen Korrekturfaktors für die kugelförmige Meßzelle, wobei ω den halben Öffnungswinkel der beiden Platinringfolien bedeutet. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Ringfolien dazu neigen, sich teilweise von der Glasunterlage zu lösen, ohne daß dies unmittelbar sichtbar wird. In diesem Sinne kann der nach Gl. 4.21 berechnete Wert nur als unterer Grenzwert für F aufgefaßt werden.

4.4. Augerelektronenspektroskopie (AES)

Wird ein Atom in einer inneren Schale ionisiert, so gibt es prinzipiell zunächst zwei Wege, auf denen das Atom wieder in den Grundzustand zurückkehren kann (Abb. 18a):

- ein Elektron einer weiter außen liegenden Schale fällt in die entstandene Lücke und gibt die freiwerdende Energie in Form eines Photons, d.h. als Röntgenstrahlung ab.

- ein Elektron einer weiter außenliegenden Schale fällt in die entstandene Lücke und gibt seine Energie direkt an ein zweites Elektron ab, das dadurch in die Lage versetzt wird, das Atom zu verlassen.

Dieser zweite Prozeß wurde im Jahre 1925 von Pierre Auger /45/ entdeckt und später nach ihm benannt. Die Klassifizierung des Auger-Prozesses erfolgt durch Angabe der am Prozeß beteiligten Energieniveaus, bzw. Schalen des Atoms. Die Bezeichnung hat dabei die Form $X_pY_qZ_r$, wobei X_p für die innere Schale mit dem fehlenden Elektron, Y_q für eine äußere Schale, aus der die Lücke in X_p gefüllt wird und Z_r für eine weitere Schale steht, aus der das Auger-Elektron emittiert wird. Ein KLL-Prozeß bedeutet somit, daß eine Lücke in der K-Schale durch ein Elektron aus einer L-Schale gefüllt wird unter gleichzeitiger Aussendung eines Auger-Elektrons aus einer weiteren L-Schale vgl. Abb. 18a). Für die Energie eines Augerelektrons ergibt sich dann

$$E(X_pY_qZ_r) = E(X_p) - E(Y_q) - E(Z_r,Y_q) \qquad (4.22)$$

mit $E(X_p)$: Bindungsenergie des Elektrons in der Schale X_p des neutralen Atoms,

$E(Y_q)$ = Bindungsenergie eines Elektrons im Energieniveau Y_q

$E(X_r,Y_q)$ = Bindungsenergie eines Elektrons im Energieniveau Z_r eines Atoms, dem in der Schale X_q ein Elektron fehlt.

Während $E(X_p)$ und $E(Y_q)$ direkt gemessen werden können, muß $E(X_r, Y_q)$ über Modelle approximativ berechnet werden. Eine Diskussion solcher Berechnungen findet sich in /28/.

Für Festkörper ergibt sich die energetische Lage der Auger-Peaks zu (Abb. 18b).

$$E(SVV) = E_s - E_1 - (E_2 + e\Phi_{sp}) \qquad (4.23)$$

E_1, E_2 sind die Energien zweier Elektronen im Valenzband, Φ_{sa}, Φ_{sp} die Austrittspotentiale von Probe und Spektrometer, E_{vac} die entsprechenden Vakuumenergieniveaus und E_{exp} die gemessene Auger-Energie. Für die praktische Arbeit mit Auger-Elektronen werden nur Übergänge großer Intensität verwendet. Bei Festkörpern liegen diese im Bereich bis etwa 1KeV, darüber dominieren Übergänge mit Röntgenemission /29/. Da die mittlere freie Weglänge im Festkörper je nach Energie nur ca. 0,3 - 1 nm beträgt /46/, stammen alle gemessenen Augerelektronen aus den obersten Atomschichten.Dadurch resultiert also eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen. Neben der Möglichkeit, die spezifische Zusammensetzung der Oberflächen bestimmen zu können, lassen sich aus der Signalform und Intensität der Auger-Peaks auch weitergehende Aussagen über Bindungsenergien, Bandstrukturen usw. treffen. Aus der Vielfalt der Veröffentlichungen der letzten Jahre seien an dieser Stelle /47-49/ genannt.

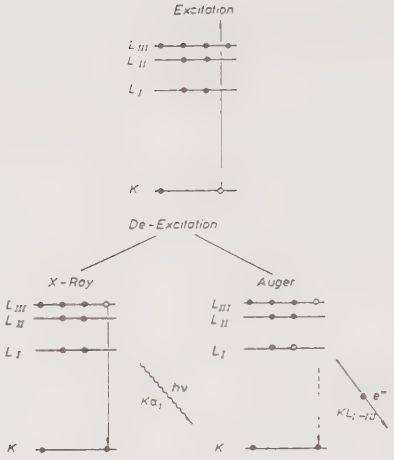


Abb. 18a: Emission von Röntgenstrahlung und eines KL_1L_{111} Auger-Elektrons nach der Stoßionisation der K-Schale eines Atoms.

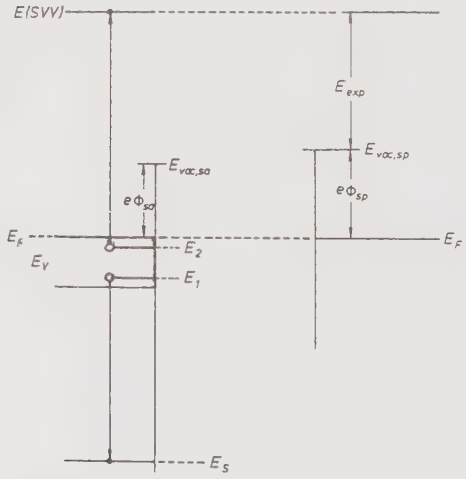


Abb. 18b: Auger-Prozeß im Festkörper

5. Meßergebnisse und Diskussion

5.1 Reine Kupferfilme

Eine Auflistung der charakteristischen Herstellungsparameter und Kenngrößen der reinen Kupferfilme (aufgedampft in der Metall-Glas-Apparatur) zeigt Tabelle 2. Alle untersuchten Filme wurden bei Raumtemperatur im UHV aufgedampft und anschließend bei Temperaturen zwischen 298K und 373K jeweils eine Stunde getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden einige Stunden später Austrittspotential und Widerstand des reinen Films gemessen. Neben der Nummer des Films sind in Tabelle 2 die Schichtdicke d in nm, die Temperungstemperatur TT in K, der spezifische Widerstand ρ in $\mu\Omega$cm und das Austrittspotential Φ in eV, sowie die Art der Adsorptionsuntersuchungen und die jeweilige Meßtemperatur MT in K angegeben.

5.1.1. Struktur der Filme

Da für die Diskussion der nachfolgenden Ergebnisse Informationen über die Struktur der verwendeten Filme notwendig sind, wurden zunächst die strukturellen Eigenschaften mit Hilfe von Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie untersucht.

Röntgenbeugungsmessungen an Kupferfilmen wurden bereits im Rahmen einer Doktorarbeit am gleichen Institut von R. Gebhardt /50/ durchgeführt. Hier wurden die Kupferfilme in einer getrennten UHV-Apparatur auf 10 x 10 mm² große Glasplättchen aufgedampft und an der Atmosphäre mit einem Großwinkelgoniome-

Film-Nr.	d/nm	TT/K	ρ /μΩcm T = 298K	Φ/eV	Gasbelegung	MT/K
1	65	298	3.50	4.73	Cu/O_2	298
2	62	298	3.62	4.69	Cu/O_2	298
3	50	323	3.87	4.75	Cu/O_2	298
4	41	323	4.33	4.78	Cu/O_2	298
5	50	323	3.52	4.72	Cu/O_2	298
6	55	323	3.85	4.78	Cu/O_2	77
7	67	298	3.52	4.67	Cu/O_2	77
8	77	373	2.68	4.66	Cu/O_2	373
9	66	373	3.14	4.68	Cu/O_2	423
10	64	323	3.53	4.65	$Cu/O_2/CO$	77
11	52	323	3.52	4.78	$Cu/O_2/CO$	298
12	37	298	3.74	4.66	$Cu/O_2/CO$	298
13	54	323	3.75	4.71	Cu/CO	298

Tab. 2: Charakteristische Daten der reinen Kupferfilme

ter mit Bragg-Brentano-Fokussierung vermessen. Die verwendete Apparatur ist in /51-52/ ausführlich beschrieben. Als Röntgenquelle wurde eine Feinfokus-Kobalt-Röhre benutzt, die eine $K\alpha$ -Strahlung mit λ = 1.7902 Å /53/ emittiert. Abbildung 19 zeigt die (111) - und (200) - Beugungsreflexe eines bei 403K getemperten, 70nm dicken Kupferfilms. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Reflexe läßt sich entnehmen, daß zwar eine gewisse (100) - Struktur vorhanden ist, die Orientierung der Filme jedoch bevorzugt in (111) - Richtung erfolgt. Man spricht hier von einer (111) - Fasertextur /54/. Ein ähnliches Strukturverhalten beobachtet man auch nach einer Temperung bei 298K.

Das symmetrische Profil der (111) - Beugungsreflexe läßt sich mit Hilfe einer Gaußfunktion beschreiben. Nach einem in /50/ beschriebenen Verfahren kann man daraus nach der vereinfachten Scherrer-Beziehung /55/

$$D = \frac{0.9\,\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (5.1)$$

bei bekannter Wellenlänge λ und der physikalischen Linienbreite β aus dem gemessenen Glanzwinkel θ die mittlere Kristallitgröße D ermitteln. Für den in Abbildung 19 gezeigten Film ergibt sich eine mittlere Kristallitgröße D_{111} von 70 nm, d.h. dies entspricht etwa der mittleren Filmdicke.

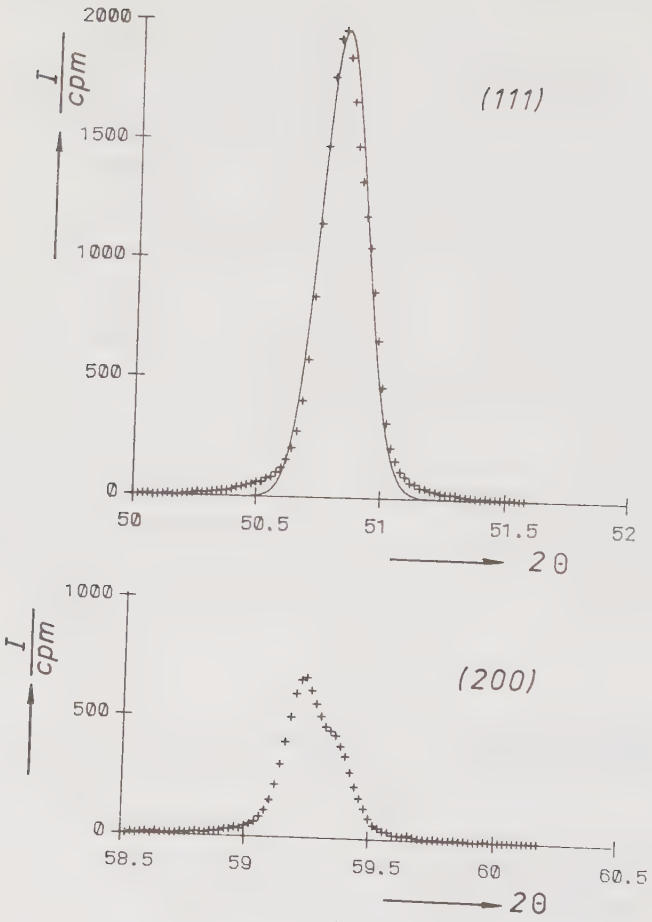


Abb. 19: (111)- und (200)- Röntgenbeugungsreflex eines Kupferfilms (d = 70 nm).

Um weitere Informationen über die Filmstruktur zu gewinnen, wurden Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM)+ und einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)+ durchgeführt.

Im REM-Verfahren wird die Probenoberfläche mit einem auf einen Durchmesser von ca. 20 nm fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die Intensität der dabei erzeugten Sekundärelektronen ergibt ein direktes Abbild des Oberflächenprofils mit großer Tiefenschärfe. Abbildung 20 zeigt die REM-Aufnahme eines Kupferfilms (d = 40 nm, TT = 298K) bei 25.000-facher Vergrößerung. Wie man leicht erkennt, ist die Oberfläche sehr rauh und stark strukturiert. Die laterale Ausdehnung dieser Strukturierungen liegt bei etwa 150 nm; über die Höhe lassen sich keine Aussagen machen.

Weitere Angaben über Kristallitgrößen und Korngrenzen lassen sich über eine direkte Durchstrahlung des Films erhalten. Der Film wurde dabei zunächst durch Aufkleben eines geeigneten Lacks vom Glassubstrat abgelöst und nach Zersetzen des Lacks in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Netz aufgefangen. Abbildung 21 zeigt eine charakteristische TEM-Aufnahme eines Kupferfilms (d = 80 nm, TT = 298K) bei 180.000-facher Vergrößerung. Wiederum lassen sich dichte Kristallitgefüge mit unterschiedlichen Abmessungen der einzelnen Kristallite und ausgeprägten

+ Herrn Prof. Dr. Anton, Institut für Angewandte Physik, Hamburg, danke ich für die Präparation der Proben und die Anfertigung der TEM-Aufnahmen
Frau Burkhard, Institut für Werkstoffwissenschaften IV, hat dankenswerterweise die REM-Untersuchungen durchgeführt.

Abb. 20: REM-Aufnahme eines 40 nm dicken Kupferfilms (Vergrößerung: 25.000 fach)

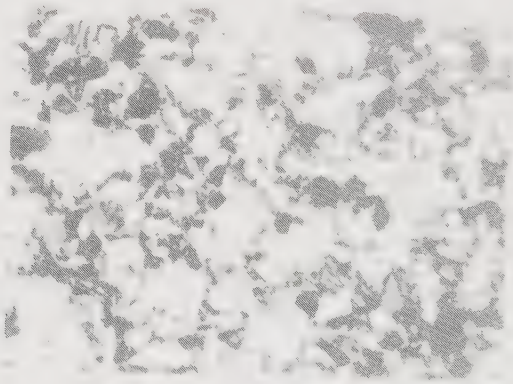


Abb. 21: TEM-Aufnahme eines 80 nm dicken Kupferfilms (Vergrößerung: 180.000fach)

Korngrenzen erkennen. Neben einigen sehr großen Kristalliten mit einer Ausdehnung von 150 - 160 nm und sehr kleinen Kristalliten (≈ 30 nm) weist die Masse der Kristallite eine Größe von 70 - 90 nm auf. Die gleichmäßige Verteilung heller und dunkler Flächen deutet darauf hin, daß neben der (111) - Vorzugsorientierung auch andere Orientierungen in den Filmen vorliegen.

Dies bestätigt auch die Elektronenbeugungsmessung nach Abbildung 22. Die relativen Intensitäten sind charakteristisch für eine (111)-Vorzugsorientierung und stimmen gut mit den Ergebnissen an Silberfilmen /56/ überein.

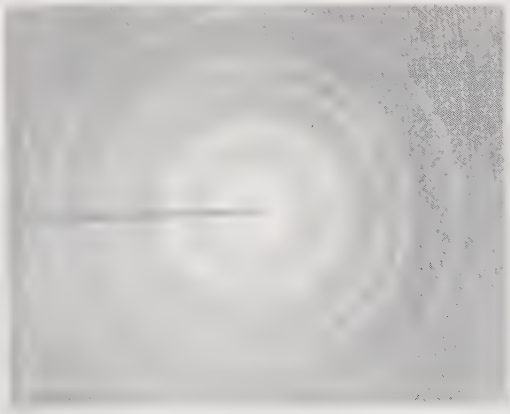


Abb. 22: Elektronenbeugung am Kupferfilm

5.1.2. Augerelektronenspektroskopische Untersuchungen

Nach Erreichen des Ultrahochvakuums wurden in der Ganz-Metall-Apparatur auf die in Abschnitt 2.2.1. beschriebene Glasunterlage Kupferfilme vergleichbarer Dicke (siehe Tab. 2) mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von etwa 1 nm/min aufgedampft. Das Augerspektrum eines frisch aufgedampften Kupferfilms der Dicke 45 nm zeigt Abbildung 23. Dieses Spektrum wurde mit einer Primärelektronenenergie von 2 keV und einem Primärstrom von 50µA über einem Energiebereich von 30 - 530eV aufgezeichnet. Dieser Bereich wurde deshalb ausgewählt, da sich dort die Signale möglicher Verunreinigungen, wie z.B. Sauerstoff (510eV), Kohlenstoff (272eV), usw., zeigen müßten. Wie klar ersichtlich ist, liegt eine kontaminationsfreie Kupferoberfläche vor mit intensiven Peaks bei E_1 = 60 eV und E_2 = 105 eV /57/. Diese Linien gehören zu den sogenannten Coster-Kronig-Übergängen des Kupfers [($M_{2,3}$ $M_{4,5}$ $M_{4,5}$) für E_1 und (M_1 $M_{4,5}$ $M_{4,5}$) für E_2] /58/. Deutlich erkennbar ist bei dem mit größerer Auflösung dargestelltem 60 eV-Signal eine Aufspaltung, die darauf zurückzuführen ist, daß Elektronen aus den eng benachbarten Energieniveaus M_2 und M_3 am Übergang beteiligt sind.

Am Anschluß daran wurde der Film bei etwa 480K jeweils eine Stunde getempert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur erneut spektroskopiert. Im Vergleich zum frischen Film zeigten die Spektren keine Änderungen.

Nach einer weiteren Temperung bei 540K zeigt das Spektrum, neben den Kupfersignalen weitere Signale bei 181eV (Chlor) und

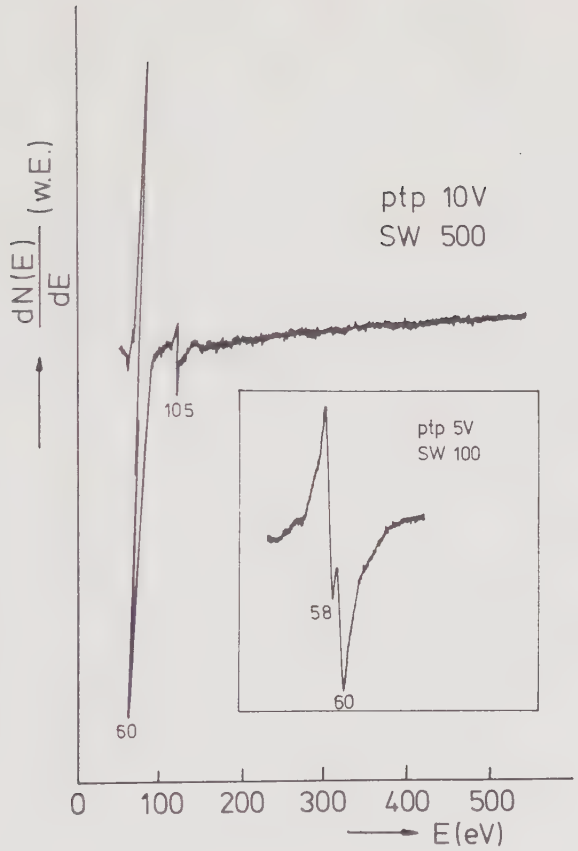


Abb. 23: Augerelektronenspektrum eines frisch aufgedampften Kupferfilms im Energiebereich von 30 - 530eV.

152eV (Schwefel) (Abb. 24). Bereits in einer früheren Arbeit von B. Hoffmann /59/ wurde Schwefel auf der Oberfläche von Kupferfilmen nachgewiesen und dort als möglicher Bestandteil des verwendeten spektralreinen Kupfers identifiziert. Schwefel und Chlor wurden auch von anderen Autoren auf Kupferoberflächen detektiert /58,60/.

In der vorliegenden Arbeit wurde während des Aufheizens auf 540K ein Druckanstieg um etwa eine Zehnerpotenz festgestellt. Dies deutet darauf hin, daß bei hohen Temperaturen auch Teile des Manipulators erwärmt werden, so daß als Quelle für Verunreinigungen auch der Manipulator und dort haftende Fremdgase in Frage kommen.

Oberhalb der Temperatur T = 540K rissen die Filme auf, in diesem Zustand lag keine zusammenhängende Struktur mehr vor. Dabei änderte sich zunächst die energetische Lage der Augerlinien, nach kurzer Zeit waren so keine Signale mehr nachweisbar. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß große Filmbereiche durch die Inselbildung bei der Koagulation nicht mehr leitend sind und damit die Oberflächenladung, auf Grund fehlender Erdung, zu groß wird. Dies verhindert das Eindringen der Primärelektronen in den Film, ein Problem, das auch aus Auger-Untersuchungen nichtleitender Werkstoffe bekannt ist /61/.

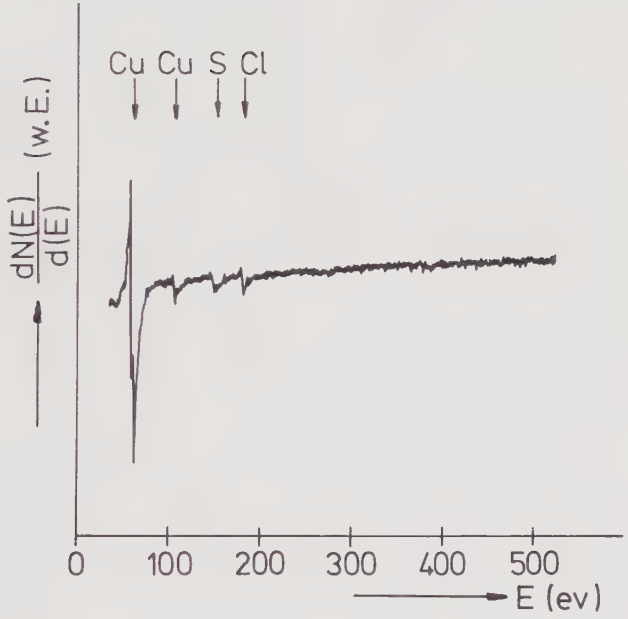


Abb. 24: Augerelektronenspektrum eines Kupferfilms nach Tempern bei T = 540K.

Zusammenfassend läßt sich damit sagen, daß die Kupferfilme über einen weiten Temperaturbereich als kontaminationsfrei anzusehen sind, wobei allerdings zu hohe Temperungstemperaturen vermieden werden müssen.

5.1.3. Widerstandsverhalten

Die Berechnung des spezifischen Widerstands ρ erfolgte gemäß Gleichung (4.20). In Abbildung 25 ist die gemessene Abhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ von der Schichtdicke d der reinen Kupferfilme dargestellt. Gegenüber dem ebenfalls eingezeichneten ρ_o - Wert des kompakten Kupfers (ρ_o = 1.67 µΩcm /62/) liegen die an Filmen gemessenen Werte durchgehend höher, und steigen mit abnehmender Schichtdicke an.

Eine allgemeine Beschreibung der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstands kann mit Hilfe der Streutheorie /26/ erfolgen. Der spezifische Widerstand ρ wird danach im wesentlichen bestimmt durch die Streuung der Leitungselektronen an den Kristallitgrenzen und an der Filmoberfläche. Eine für den gemessenen Schichtdickenbereich gültige Beschreibung geht von der Beziehung /43/ aus:

$$\rho = \rho_o \left(1 + K \frac{l_o}{d} \right) \qquad (5.2)$$

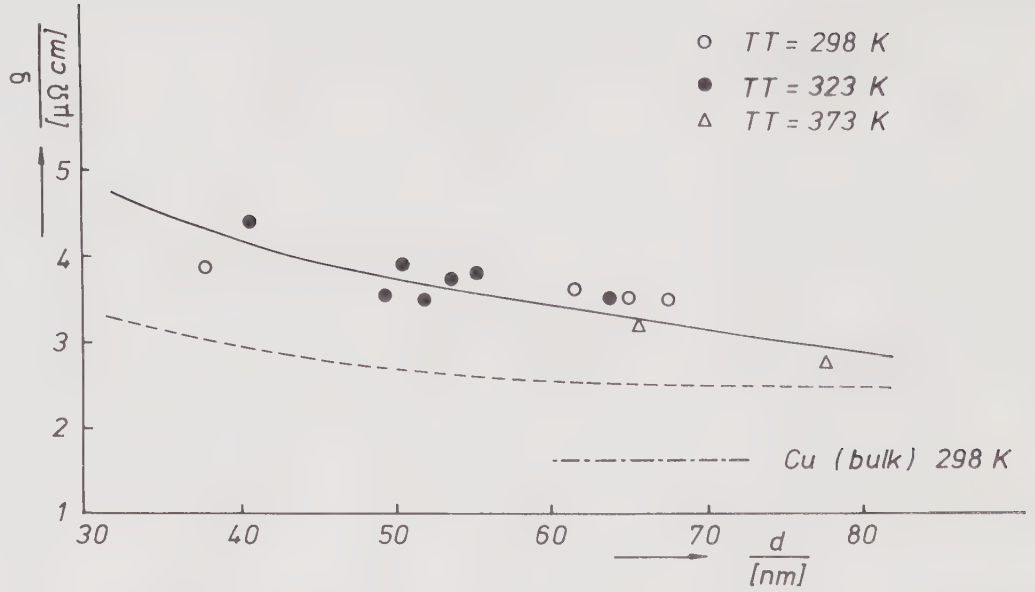


Abb. 25: Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstands (—— berechnet nach GL. 5.2,---- Meßkurve aus /63/).

mit K = Streukonstante

l_o = mittlere freie Weglänge des Elektrons

d = Filmdicke

ρ = spezifischer Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Fehlstellendichte wie der Film.

Die Streukonstante K beinhaltet die Anzahl der Streuzentren (pro Flächeneinheit) an den inneren Kristallitkorngrenzen und der Oberfläche, sowie deren Streuquerschnitt A:

$$K = Z \cdot A \qquad (5.3)$$

Damit sollte eine Auftragung von $\rho \cdot d$ gegen die Schichtdicke d eine Gerade ergeben, deren Steigung durch ρ_o und deren Achsenabschnitt durch Kl_o gegeben ist. Wie aus Abbildung 26 ersichtlich, ist dies für die gemessenen Werte gut erfüllt. Über eine Ausgleichsgerade erhält man die Werte ρ_o = 2.60 µΩcm und Kl_o = 21 nm. Während der gegenüber dem ρ_o -Wert des kompakten Kupfers (ρ_o = 1.67 µΩcm) erhöhte Wert auf Gitterfehler im Filminnern zurückzuführen ist, läßt sich die Größe Kl_o durch eine starke Streuung der Leitungselektronen an den inneren Kristallitgrenzen begründen. Dies wird auch an Hand der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 21), die auf eine hohe Korngrenzendichte hinweist, deutlich. Für Einkristallfilme, die nur eine geringe Kristallitgrenzendichte aufweisen, wurde Kl_o = 5 nm beobachtet /63/. Eine Streuung an der Oberfläche, wie sie zum Beispiel durch adsorbierte Fremdatome entsteht, dürfte in allen Fällen vernachlässigbar klein sein.

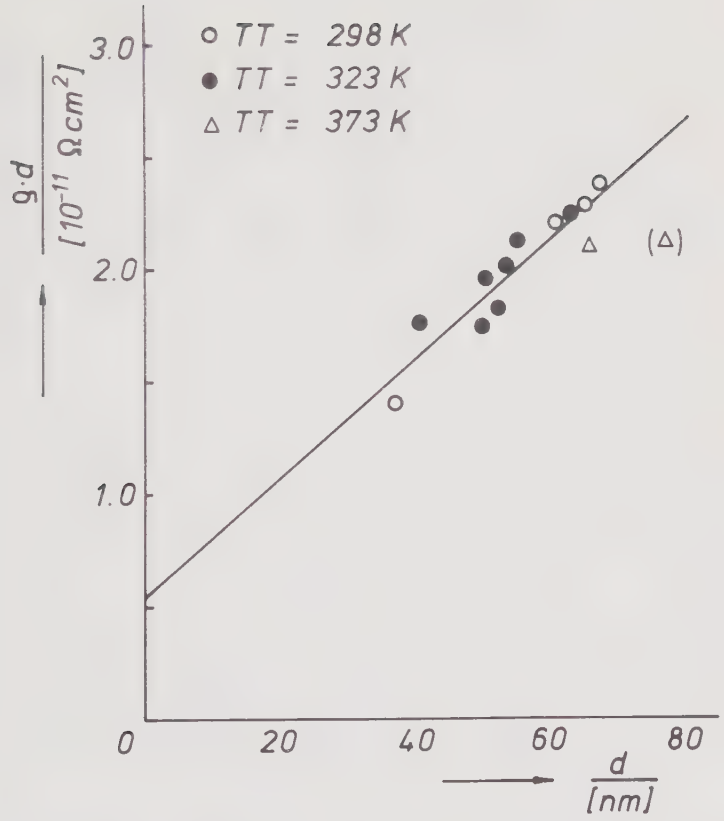


Abb. 26: Auftragung von $\rho \cdot d$ gegen die Schichtdicke d.

Für einen weiteren Vergleich wurden in Abbildung 25 die Ergebnisse von auf Siliziumträgern aufgedampften polykristallinen Kupferfilmen /63-64/ mit aufgenommen. Für den Term Kl_∞ ergibt sich nahezu die gleiche Größe (Kl_∞ = 20 nm /63/), während der Wert für ρ_∞ (ρ_∞ = 2.1 μΩcm) etwas niedriger liegt. Offensichtlich ist bei Verwendung von Siliziumträgern die Ordnung in den Filmen ähnlich wie bei Verwendung von Glasunterlagen. Eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Temperungstemperatur kann für diesen Temperaturbereich (293K - 323K) nicht festgestellt werden.

5.1.4. Austrittspotential

Zur Bestimmung des Austrittspotentials wurden die gemessenen Elektronenströme gemäß Gleichung (4.19) in die Quantenausbeute umgerechnet und gegen die Photonenenergie aufgetragen. Eine auf diese Weise erhaltene Fowler-Kurve für einen reinen Kupferfilm zeigt Abbildung 27. Deutlich ist der lineare Anstieg gemäß Gleichung (4.17) zu erkennen. Bei höheren Energien zeigt sich eine Abflachung der Kurve, wie bereits in früheren Messungen an Kupfer /65/ und Silber /66/ beobachtet, die auf Interbandübergänge zurückzuführen ist /67/.

Die Werte für die an den reinen Kupferfilmen gemessenen Austrittspotentiale (siehe Tab.2) liegen im Bereich von 4.66 eV bis 4.78 eV und streuen leicht im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 0.05eV). Wie Abbildung 28 zeigt, kann eine Abhängigkeit des Austrittspotentials Φ von der Filmdicke d nicht nachgewiesen werden. Ebenso kann, wie auch bei der Bestimmung des

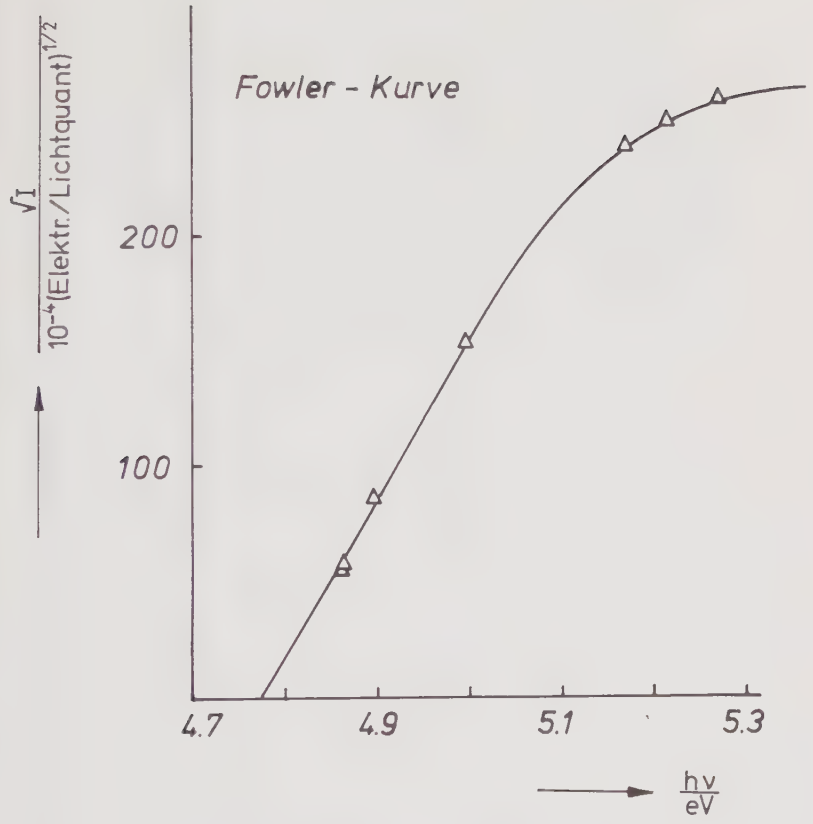


Abb. 27: Fowler-Kurve für einen reinen Kupferfilm (Film 3) bei 298K.

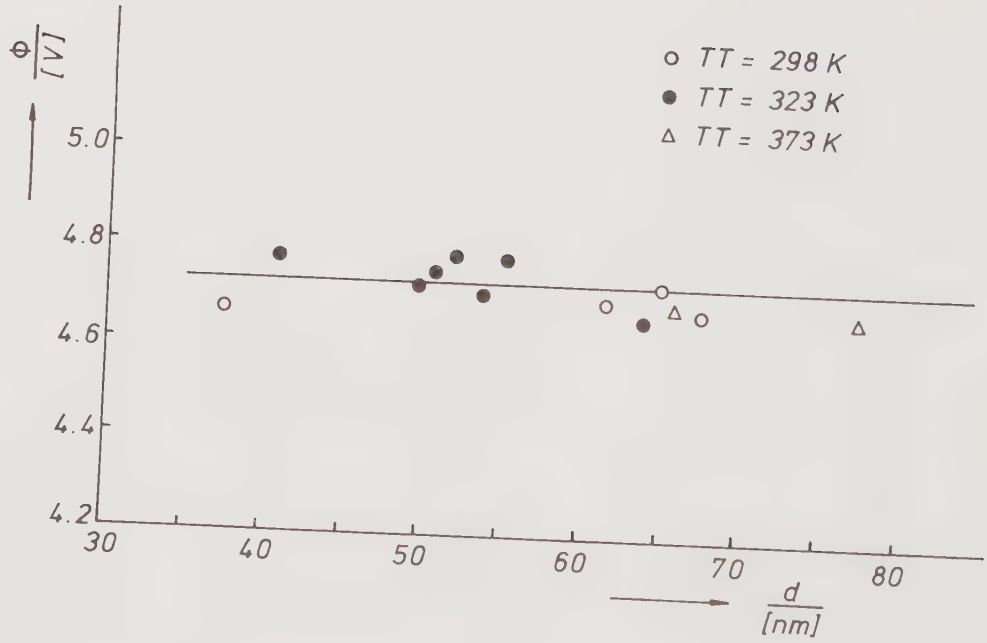


Abb. 28: Schichtdickenabhängigkeit des Austrittspotentials

spezifischen Widerstands ρ , keine Abhängigkeit von der Temperungstemperatur (298K - 373K) festgestellt werden.

Einen Vergleich mit Literaturwerten gibt Tabelle 3. Obwohl die Kupferfilme, wie aus Röntgenbeugungsexperimenten (Abschnitt 5.1.1.) hervorgeht, eine [111]-Fasertextur besitzen, zeigt ein Vergleich mit entsprechenden Daten für (111) - orientierte Kupfereinkristalle (Φ = 4.94eV nach /68/ und Φ = 4.90 ev nach /25/) deutlich niedrigere Werte. Der Grund hierfür ist sicherlich in der Rauhigkeit der Filmoberfläche (s. Abb. 20) zu suchen: gemäß dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Modell nach Smoluchowski /31/ weisen rauhere Oberflächen ein niedrigeres Austrittspotential auf.

Zusätzlich muß noch beachtet werden, daß bei photoelektrischen Messungen des Austrittspotentials an polykristallinen Filmen Oberflächenbereiche unterschiedlicher Orientierung verschieden stark zum gemittelten Photostrom beitragen, und daß insbesondere Bereiche mit niedrigem Austrittspotential größere Beiträge als solche mit höherem Austrittspotential liefern /38/.

Weiter zeigt Tabelle 3, daß die von verschiedenen Autoren für aufgedampfte Kupferfilme angegebenen Werte für Φ je nach Herstellungsbedingungen zwischen 4.35eV und 4.89eV schwanken. Bei niedrigen Temperaturen (T = 77K) aufgedampfte, ungetemperte Filme weisen sehr niedrige Austrittspotentiale auf /69-70/, da die Filme hier offensichtlich eine sehr rauhe Oberfläche besitzen. Die in Abb. 28 angegebenen Werte befinden sich in

System	Struktur	Φ/eV	Methode	Autor	Zitat
Cu(111)	Einkristall	4.94	photoel.	Gartland	/68/
Cu(111)	Einkristall	4.90	PAX*	Wandelt	/25/
Cu(100)	Einkristall	4.59	photoel.	Gartland	/68/
Cu(110)	Einkristall	4.48	photoel.	Gartland	/68/
Cu/Glas	Film,polykrist.	4.39	photoel. AT=TT=77K	Suhrmann	/69/
Cu/Glas	Film,polykrist.	4.89	photoel. AT=77K, TT=340K	Suhrmann	/69/
Cu/Glas	Film,polykrist.	4.35	photoel. At=TT=TTK	Kock	/70/
Cu/Glas	Film,polykrist.	4.68	photoel. AT=77K, TT=298K	Kock	/70/
Cu/Glas	Film,polykrist.	4.61	photoel. AT=TT=298K	Dayal	/71/
Cu/Glas	Film,polykrist.	4.51	photoel.	Rivière	/40/

*Photoemission of Adsorbed Xenon

Tab. 3: Literaturangaben über das Austrittspotential reiner Kupferoberflächen

guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten /69-71/ für höhere Aufdampf- und Temperungstemperaturen.

5.2. Wechselwirkung der Kupferfilme mit Sauerstoff

In diesem Kapitel wird der Einfluß von, auf den Filmen adsorbiertem Sauerstoff auf das Austrittspotential und dem elektrischem Widerstand der Filme bei unterschiedlichen Temperaturen diskutiert. Alle im folgenden vorgestellten Messungen wurden an der Glas-Metall-Apparatur, wie in Abschnitt 2.1. beschrieben, durchgeführt.

5.2.1. Sauerstoffadsorption bei T = 298K

Repräsentative Fowlerkurven für den reinen Kupferfilm und verschiedene Sauerstoffbelegungen (von 1-9 steigende Belegung) zeigt Abbildung 29. Die aus Achsenabschnitt und Steigung der Fowler-Kurven entnommenen Änderungen des Austrittspotentials Φ und der Mengenkonstante $\sqrt{M}$, sowie die relative Änderung des Widerstands $\Delta R/R$ in Prozent (R = Widerstand des reinen Films) sind in Abbildung 30 zusammengefaßt. Die Meßpunkte entsprechen dem jeweiligen Endwert nach Zugabe einer definierten Gasmenge, die in der Einheit Zahl adsorbierter Sauerstoffatome pro cm^2 Filmoberfläche angegeben wird. Diese Größe läßt sich aus der Zahl der zugegebenen Teilchen, der Filmoberfläche und dem Gleichgewichtsdruck vor und nach einer Zugabe berechnen. Während hierbei nicht in Rechnung gestellt wurde, daß durch die Rauhigkeit der Filme die aktive Oberfläche vergrößert

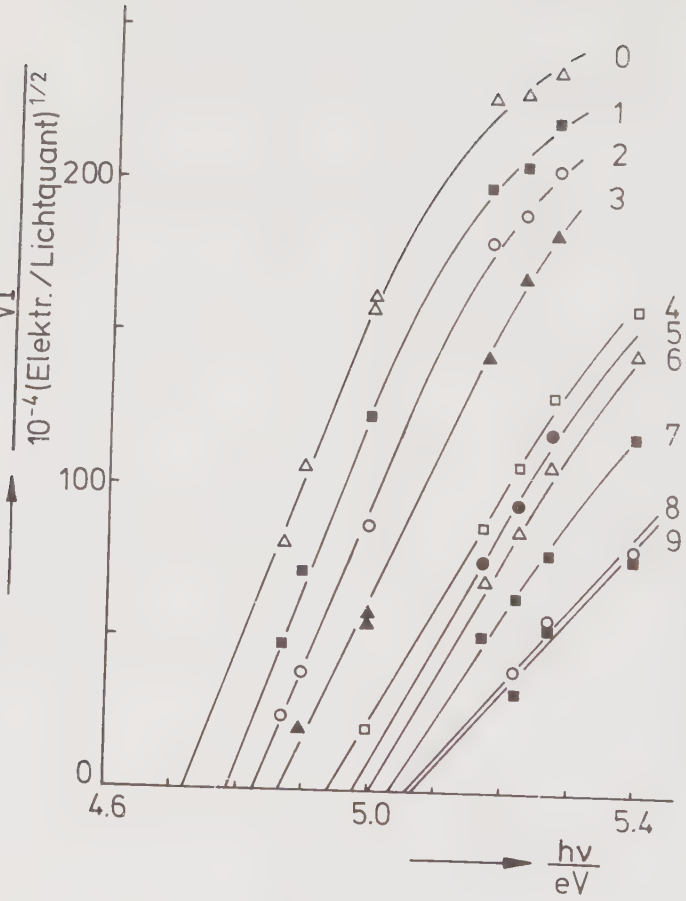


Abb. 29: Fowler-Kurven für die Adsorption von Sauerstoff an Kupfer bei 298K (Film 5), 1-9 zunehmende Belegung.

Abb. 30: Belegungsabhängigkeit von $\Delta\Phi$, $\Delta R/R$ und $\sqrt{M}$ bei Adsorption von Sauerstoff an Kupfer bei 298K (Film 5).

wird, wurde andererseits berücksichtigt, daß Sauerstoff bei T = 298K atomar auf der Kupferoberfläche vorliegt. Dieser Sachverhalt läßt sich über UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) sowohl für Einkristalle /72-73/, als auch für Aufdampffilme /74/ nachweisen.

Wie weiter aus Abbildung 30 zu entnehmen ist, verursacht die Sauerstoffadsorption bei kleinen Belegungen zunächst einen linearen Anstieg des Austrittspotentials, das bei einer Belegung entsprechend etwa $7 \cdot 10^{14}$ O-Atomen pro cm^2 einem Sättigungswert zustrebt. Die maximale Änderung von Φ liegt bei etwa $\Delta\Phi = 0.34eV$, die Mengenkonstante M nimmt mit zunehmender Belegung ab.

Bei kleinen Belegungen steigt auch der Widerstand zunächst linear an und erreicht bei einer Belegung von $7 \cdot 10^{14}$ O-Atomen pro cm^2 ein Maximum. Er fällt dann aber leicht ab und steigt erst wieder bei höheren Belegungen bis auf einen relativen Wert $\Delta R/R = 4.7\%$ an. Dieser Wert stellt keinen Sättigungspunkt dar: bei weiterer Sauerstoffzugabe stieg die relative Änderung weiter an auf mehr als $\Delta R/R = 5.3\%$. Da jedoch die Angabe der absoluten Belegung - auf Grund von Meßbereichsüberschreitungen ($p_{max} = 10^{-2}Pa$) des zur Gleichgewichtsdruckmessung verwendeten Ionisationsmanometers - nicht möglich war, wurden die entsprechenden Meßpunkte in Abbildung 30 nicht berücksichtigt.

Für die in den nächsten Abschnitten folgenden Diskussionen der Meßergebnisse soll die Anzahl der adsorbierten Sauerstoff-

atome, die eine Monolage bilden, abgeschätzt werden. Dazu soll die Anzahl der maximal adsorbierbaren Teilchen herangezogen werden. Sie beträgt bei unter identischen Bedingungen präparierten Metallfilmen $1{,}5 \cdot 10^{15}$ CO-Moleküle pro cm^2 /70-71/.

5.2.1.1. Widerstandsänderung

In allen Fällen entspricht der bei Raumtemperatur vermessene Verlauf der Widerstandsänderung dem in Abbildung 30 dargestellten. Charakteristisch sind dabei

- ein deutlich sichtbares Maximum der Änderung bei kleiner Belegung
- nach einem Minimum der Änderung erneuter Anstieg bei höherer Belegung

Wesentliche Daten wie die relative Widerstandsänderung am Maximum $(\Delta R/R)_{max}$, die absolute Widerstandsänderung am Maximum $\Delta \rho_{max}$, sowie die Belegung n_{max} (gemessen in Zahl adsorbierter O-Atome pro cm^2), sind für verschiedene Filme in Tabelle 4 zusammengestellt. $\Delta \rho_{max}$ wird dabei berechnet über

$$\Delta \rho_{max} = \rho \, (\Delta R/R)_{max} \qquad (5.4)$$

mit ρ = spezifischer Widerstand des unbelegten Films.

Film-Nr.	d/nm	$(\Delta R/R)_{max}$	$\Delta \rho_{max}$ / µΩcm	$n_{max} \cdot 10^{14}$ O/cm²	A 10^{-16} cm²
1	65	0.031	0.11	7.7	2.0
2	62	0.028	0.10	6.8	1.9
3	51	0.037	0.14	7.0	2.1
4	41	0.034	0.15	6.6	2.0
5	50	0.038	0.13	7.3	1.9

Tab. 4: Widerstandsänderungen bei T=298K

Das Maximum wird bei allen Filmen für etwa die gleiche Belegung, nämlich $7 \cdot 10^{14}$ O-Atome pro cm², entsprechend einer halben Monoschicht, erreicht. Demgegenüber liegt das Minimum bei etwa $1.2\text{-}1.4 \cdot 10^{15}$ O-Atomen pro cm², etwa einer Monoschicht entsprechend.

Um den Verlauf der Widerstandsänderungskurve qualitativ zu diskutieren, soll zunächst der lineare Anstieg bei kleinen Belegungen betrachtet werden, der auch in vielen anderen Adsorptionssystemen, wie z.B. Ag/O_2 /56/ oder Fe/O_2 /75/, beobachtet wurde. Mit Hilfe der in Abschnitt 5.1.3. angesprochenen Streutheorie kann hier einfach argumentiert werden, daß durch die Anlagerung von Gasatomen an der Oberfläche neue Streuzentren für die Leitungselektronen dazukommen. Berücksichtigt man, daß in Gleichung 5.2 die Streukonstante K durch die Anzahl der Streuzentren Z gegeben ist, die zusätzlich durch die Gasadsorption entstehen, und setzt man diese gleich der Zahl der adsorbierten Teilchen n, so erhält man nach Umformung aus

Gl. 5.2 die Beziehung /26/

$$\Delta \rho = \frac{\rho_o \, l_o}{d} A \, n \qquad (5.5)$$

die einen linearen Zusammenhang zwischen der Widerstandserhöhung $\Delta \rho$ und der Zahl der adsorbierten Teilchen n liefert. Abb. 30 und Abb. 31 zeigen, daß dies für kleine Belegungen tatsächlich in guter Näherung erfüllt ist. Für höhere Belegungen knicken die Kurven jedoch ab und durchlaufen ein Minimum.

In Abb. 31 ist für die verschiedenen untersuchten Filme (Film-Nr. 1-5) die normierte Widerstandsänderung gegen die normierte Belegung aufgetragen. Man erkennt, daß die normierten Werte aller Filme im Belegungsbereich bis zum Maximum auf eine gemeinsame Kurve zusammenfallen. Die Werte nach dem Maximum streuen etwas stärker, eine größere Abweichung wird jedoch nur für den dünneren Film 4 (d = 41 nm) beobachtet.

Zusätzlich in die Abbildung 31 mit aufgenommen wurde die für Gasbelegungen modifizierte Nordheim-Regel /26,76/. Diese Regel beschreibt über

$$\rho = K(1-x)\cdot x \qquad (5.6)$$

den Verlauf des temperaturunabhängigen Teils des spezifischen Widerstands einer Legierung, wobei x den Molenbruch einer der beiden Komponenten einer binären Legierung und K eine, den

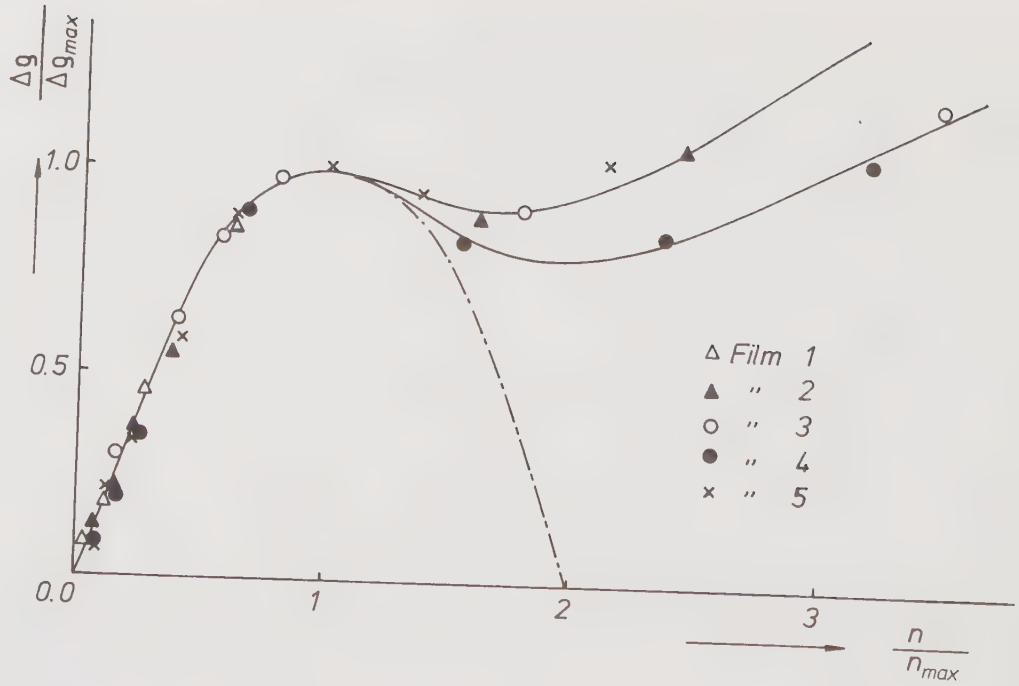


Abb. 31: Auftragung der normierten Widerstandsänderung gegen die normierte Belegung (T = 298K); (-·-·- berechnet nach Gl. 5.7).

Streuquerschnitt der Komponenten enthaltende Konstante bedeuten. Die normierte Nordheim-Parabel hat die Form

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_{max}} = \frac{n}{n_{max}} \left(2 - \frac{n}{n_{max}} \right) \qquad (5.7)$$

Abb. 31 zeigt, daß ein erheblicher Teil des Widerstandsverlaufs mit Hilfe dieser Regel beschrieben werden kann. Offensichtlich beeinflussen die adsorbierten Sauerstoffatome den Kupferfilm in ähnlicher Weise, wie zulegierte Fremdatome. Ein ähnliches Verhalten wurde beispielsweise auch in den Systemen Ti/H_2 /77-78/, Ni/H_2 /79/ und Pd/H_2 /80-81/ beobachtet und dort auf die Ausbildung einer geordneten Adsorptionsphase zurückgeführt.

Um den erneuten Anstieg zu begründen, muß man die Menge der adsorbierten O-Atome berücksichtigen: Belegungen mit mehr als $3 \cdot 10^{15}$ O-Atomen pro cm^2 entsprechen zwei und mehr Monolagen (siehe auch Abb. 30). Hier kann angenommen werden, daß Volumeneffekte, durch in den Film eindiffundierende Sauerstoffatome, eine dominierende Rolle spielen. Ähnliche Effekte wurden auch beim System Pd/H_2 bei T = 77K gemessen und auf die Ausbildung einer Volumenphase des Wasserstoffs zurückgeführt /81/. Eine weitere Bestätigung dieser These findet sich im Verhalten des Systems bei höheren Drücken und höherer Temperatur (siehe Abschnitt 5.2.3).

Für hinreichend kleine Belegungen n müssen Gl. 5.5 und 5.7 in-

einander übergehen. Daraus folgt

$$\left(\frac{\Delta\rho}{n}\right)_{n\to 0} = 2\,\frac{\Delta\rho_{max}}{n_{max}} = \frac{\rho_0 l_0 A}{d} \qquad (5.8)$$

Da $\rho_0 l_0$ aus der Literatur sehr genau bekannt ist ($\rho_0 l_0 = 6.4\cdot 10^{-12}$ Ωcm²/62/), läßt sich auf diese Weise für alle Filme 1-5 aus der Belegungsabhängigkeit des Widerstandes der Streuquerschnitt A bestimmen. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 4 eingetragen; innerhalb der Fehlerbreite sind sie als konstant anzusehen.

In Gl.5.8 ist bereits die in Tab.4 erkennbare Schichtdickenabhängigkeit von $\Delta\rho_{max}$ impliziert. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 32 die $\Delta\rho_{max}$ - Werte doppelt logarithmisch gegen die Schichtdicke aufgetragen. Gemäß Gl. 5.8 erwartet man eine Gerade mit der Steigung -1, was auch in Abb. 32 beobachtet wird.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, daß die Gerade in Abb. 32 auch mit Hilfe der Fuchs-Sondheimer-Theorie /82,83/ interpretiert werden könnte. Unter der Voraussetzung, daß die Filme hinreichend glatt sind, gilt /26/

$$\Delta\rho_{max} = \frac{3}{16}\,\frac{\rho_0 l_0}{d} \qquad (5.9)$$

Das Produkt $\rho_0 l_0$ stellt dabei ein Maß für die Dichte der freien Elektronen dar und sollte deshalb in guter Näherung als konstant angesehen werden. Nach Gl. 5.9 ergibt sich dann die in Abb. 32 gestrichelt eingetragene Gerade. Offensichtlich liegt diese Gerade zu hoch. Bei der Deutung dieses Effekts muß

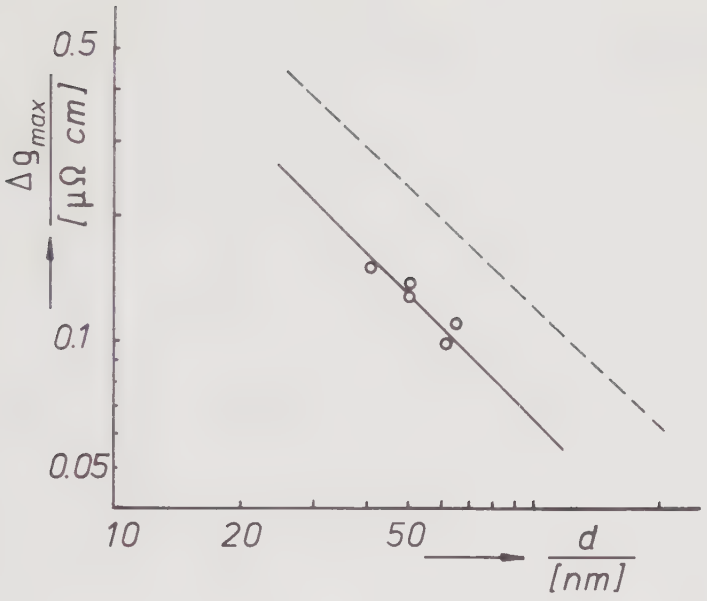


Abb. 32: Abhängigkeit der Widerstandserhöhung am Maximum von der Schichtdicke (T = 298K); (- - - berechnet nach Gl. 5.9).

man berücksichtigen, daß bei der Ableitung von Gl. 5.9 am Übergang Film/Vakuum vor der Adsorption rein spiegelnde Elektronenreflexion und nach der Adsorption völlig diffuse Reflexion angenommen wurde /26/. Dies trifft offensichtlich für das Cu/O-System bei Raumtemperatur nicht ganz zu.

Für eine quantitativere Betrachtung müßten auch die für die vorliegenden Filme stets vorhandene Rauhigkeit (vgl. Abb. 20) sowie die Unsicherheit bei der Ermittlung des Geometriefaktors (vgl. Abschnitt 4.3) Berücksichtigung finden.

5.2.1.2. Austrittspotentialänderungen

Während der Widerstand in Abhängigkeit von der Belegung einem relativ komplizierten Verlauf folgt, steigt das Austrittspotential in allen Fällen linear an und strebt dann einem Sättigungswert zu. Die maximale Austrittspotentialänderung für verschiedene Filme liegt dabei im Bereich 0.24eV bis 0.34eV wie Tabelle 5 zu entnehmen ist.

Film-Nr.	d/nm	Φ/eV	$\Delta\Phi_{max}$/eV
1	65	4.73	0.27
2	62	4.69	0.32
3	51	4.75	0.25
4	41	4.78	0.24
5	50	4.72	0.34

Tab. 5: Austrittspotentialänderungen bei T=298K

Eine Abhängigkeit der maximalen Austrittspotentialänderung von der Filmdicke wie z.B. im System Cu/CO /40/, läßt sich ebenso wie bei reinen Kupferfilmen nicht feststellen.

Dagegen scheint ein Zusammenhang zu bestehen zwischen der maximalen Austrittspotentialänderung $\Delta\Phi_{max}$ und dem Austrittspotential Φ des reinen Films (Abb. 33): Filme mit kleinem Φ zeigen bei Sauerstoffbelegung ein größeres $\Delta\Phi_{max}$ als Filme mit großem Φ. Ein analoges Verhalten wurde bereits bei der Sauerstoffadsorption an Silberfilmen /84/ beobachtet und läßt sich auf der Basis des mehrfach erwähnten Smoluchowski-Modells verstehen: an Filmen großer Rauhigkeit, d.h. kleinem Φ ergeben sich größere $\Delta\Phi_{max}$-Werte bei der Sauerstoffadsorption, Filme mit geringerer Rauhigkeit zeigen kleinere Änderungen.

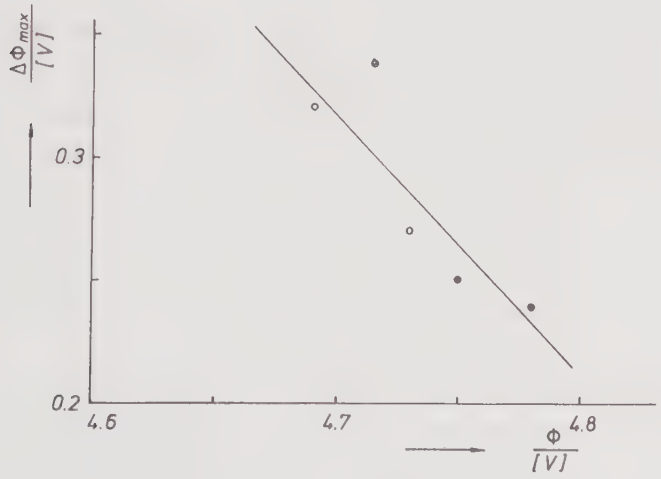


Abb. 33: Abhängigkeit der maximalen Austrittspotentialerhöhung vom Austrittspotential der unbelegten Kupferfilme

Die Zunahme des Austrittspotentials erklärt sich durch einen Ladungsübertrag vom Metall zum stark elektronegativen Sauerstoff. Rückschlüsse auf die Größe des Ladungsübertrags lassen sich über das Dipolmoment des Adsorbats machen. Zur Berechnung des Dipolmoments dienen dabei die in Kapitel 4 vorgestellten Modelle. Für die Bestimmung der absoluten Belegung wird wiederum von atomar an der Oberfläche gebundenem Sauerstoff ausgegangen, was durch umfassende Untersuchungen /73,85-87/ an Einkristallen bei Raumtemperatur ausreichend belegt zu sein scheint.

Wie aus Abbildung 30 ersichtlich ist, zeigt $\Delta\Phi$ zu Beginn, bei kleiner Belegung, eine lineare Abhängigkeit. In diesem Bereich ist damit die Helmholtz-Gleichung (4.3) anwendbar. Das Dipolmoment P_o wurde damit aus der Steigung gemäß Gleichung (4.4) mit $\varepsilon_o = 8.85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm bestimmt und in Tabelle 6 für alle Filme aufgelistet. Zusätzlich ist dort der für alle Filme nahezu gleiche Bereich, in dem der lineare Zusammenhang erfüllt ist, mit angegeben.

Film-Nr.	$P_o/10^{-31}$ Asm (Gl.4.4)	Linearer Bereich bis n =
1	6.5	$3.2 \cdot 10^{14}$ O/cm²
2	7.5	$2.8 \cdot 10^{14}$ O/cm²
3*		
4	6.6	$2.8 \cdot 10^{14}$ O/cm²
5	6.3	$3.0 \cdot 10^{14}$ O/cm²

Tab. 6: Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials bei T=298K

*Film 3 wurde erst bei höheren Belegungen vermessen

Das charakteristische Abflachen der Kurve bei größeren Belegungen kann durch die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander erklärt werden. Trägt man nach dem Topping-Modell gemäß Gleichung (4.6)$n/\Delta\Phi$ gegen $n^{3/2}$ auf (hier als Beispiel für den Film Nr. 5), so ergibt sich die in Abbildung 34 wiedergegebene Gerade. Die aus Achsenabschnitt und Steigung berechneten Dipolmomente P_o und Polarisierbarkeiten α, sowie der Beginn des Sättigungsbereichs sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Film-Nr.	$P_o/10^{-31}$ Asm (Gl.4.6)	$\alpha/10^{-29}m^3$	Sättigungsbereich ab n
1	7.4	0.72	$7.5\cdot 10^{14}$ O/cm²
2	8.7	0.71	$7.0\ 10^{14}$ O/cm²
3	6.6	0.79	$7.5\ 10^{14}$ O/cm²
4	5.5	0.63	$8.2\ 10^{14}$ O/cm²
5	8.1	0.63	$8.0\ 10^{14}$ O/cm²

Tab. 7: Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials bei T=298K

Die nach den beiden Modellen bestimmten Dipolmomente zeigen dabei gute Übereinstimmung. Gewisse Abweichungen der Werte untereinander sind darauf zurückzuführen, daß sowohl P_o wie auch α stark auf die Ladungsverschiebung reagieren und damit auch sehr empfindlich sind auf die Oberflächenstruktur und die jeweiligen Adsorptionsplätze der Adsorbatatome, die sich von Film zu Film unterscheiden können. Im übrigen zeigt sich auch eine gute Übereinstimmung mit einem von Benndorf /88/ angegebenen Wert für einen Cu(110) - Einkristall ($P_o = 6.5\cdot 10^{-31}$ Asm).

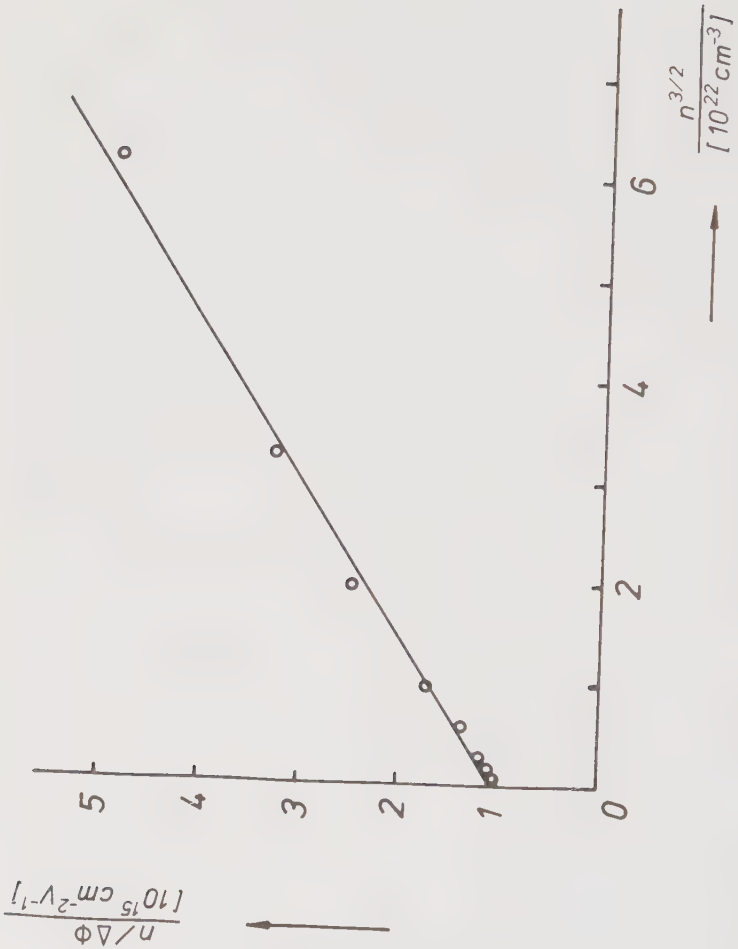


Abb. 34: Topping-Gerade für den Kupferfilm 5

Die Berechnung der Ladungsverschiebung q vom Metall zum Sauerstoff erfolgt dann über

$$P_o = q \cdot d \qquad (5.10)$$

mit d = Abstand des adsorbierten Teilchens von der Oberfläche

q = Ladung des adsorbierten Teilchens

Für d kann hier nur ein mittlerer Wert verwendet werden: zum einem ist eine direkte Bestimmung von d an polykristallinen Filmen nicht möglich, zum anderen sitzen die Adsorbatatome auf Grund der rauhen Oberfläche auf sehr unterschiedlichen Adsorptionsplätzen. Für eine Abschätzung wird deshalb für d ein an Cu-Einkristallen bestimmter Wert herangezogen.

Informationen über Molekül-Substrat-Abstände können mit Hilfe von SEXAFS (Surface Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure-Spectroscopy) /89/ erhalten werden. Döbler et al. /90/ bestimmten damit am System O/Cu (110) bei kleinen Belegungen den Abstand der Sauerstofflage zur Cu-Oberfläche zu d = 0.35Å, wobei aus den Messungen geschlossen werden konnte, daß die O-Atome Brückenpositionen zwischen den Cu-Atomen einnehmen. Verwendet man diesen Wert für d, so ergibt sich für diese Arbeit ein mittlerer Ladungsübertrag von $q = 2.1 \cdot 10^{-20}$ C, entsprechend 0.13 Elementarladungen.

Obwohl diese grobe Abschätzung nicht überinterpretiert werden sollte, ist sie konsistent mit Ergebnissen anderer Gruppen, die ähnlich niedrige Werte auch für vergleichbare Sauerstoffadsorbatsysteme bestimmen konnten, wie z.B. O/Ni (110) /91/ oder O/Cu (110) /92/. In Übereinstimmung damit liegt auch die Polarisierbarkeit α der adsorbierten Sauerstoffatome niedriger (siehe Tabelle 7), als die am O^{2-}-Ion gemessene von $\alpha = 3.45 \cdot 10^{-29}$ m^3 /93/.

Wie weiter aus Tabelle 7 zu entnehmen, liegt die Belegung bei Eintritt der Sättigung durchgehend im Bereich von 7.0 - $8.2 \cdot 10^{14}$ O-Atomen pro cm^2, entsprechend einer halben Monolage. Das Auftreten der maximalen Austrittspotentialänderung bei einer Belegung von einer halben Monolage ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren z.B./10,94/, hinsichtlich der weiteren Belegungsabhängigkeit zeigen sich jedoch wesentliche Unterschiede, worauf im folgenden Abschnitt noch eingegangen wird.

Neben den charakteristischen Änderungen des Austrittspotentials zeigt sich mit zunehmender Sauerstoffadsorption eine deutliche Abnahme der Mengenkonstanten (Abb. 30). Als Erklärung für dieses Verhalten könnte eine Änderung der Zahl der absorbierten Photonen, wie sie in früheren Arbeiten diskutiert wurde /41/, in Erwägung gezogen werden. Jedoch sind, wie ellipsometrische Untersuchungen gezeigt haben /95/, die entsprechenden Änderungen der optischen Konstanten zu klein. Ähnliche Effekte wurden auch bei Adsorptionsuntersuchungen an Silberfilmen beobachtet /66/. Dort wurde als

Deutung für die Belegungsabhängigkeit der Mengenkonstante eine Änderung der quantenmechanischen Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Potentialstufe an der Oberfläche während der Adsorption vorgeschlagen.

5.2.1.3. Literaturvergleich

Die aus zwei weiteren Arbeiten an Cu-Filmen zur Verfügung stehenden Daten sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Wagner und Spicer untersuchten die Sauerstoffadsorption an Cu-Filmen ebenfalls auf photoelektrischem Wege /75/ und veröffentlichten einen Verlauf der Austrittspotentialänderung analog dem in Abb. 30. Einen weiteren Vergleich bieten die Schwingkondensator-Messungen von Benndorf /10/, der zwar analog zur hier vorgestellten Messung ebenfalls einen linearen Anstieg von Φ auf $\Delta\Phi_{max} \approx 0.3$eV beobachtet, danach jedoch eine erneute Abnahme von Φ um etwa 0.2eV verzeichnet. Der lineare Anstieg wird dabei einer atomaren Chemisorption an der Oberfläche, die nachfolgende Abnahme einer Inkorporation des Sauerstoffs in oberflächennahe Bereiche des Films zugeordnet. Ein Grund für diese drastische Abweichung könnte in einer unterschiedlichen Struktur der verwendeten Filme liegen.

Die in Tabelle 8 mit eingetragenen Arbeiten an Cu-Einkristallen sollen belegen, daß die Austrittspotentialänderung äußerst empfindlich auf die Orientierung der Oberfläche reagiert. Die Austrittspotentialänderungen an Cu(100) - und Cu(110) - Oberflächen ergeben dabei zunächst bei allen Autoren

Probe	$\Delta\Phi$/eV ($\theta=1/2$)	Änderung für $\theta>1/2$	Methode	Autor	Zitat
Cu-Film	0.3	-	photoel.	Spicer	/74/
Cu-Film	0.3	+	CPD	Benndorf	/10/
Cu(100)	0.33	+	CPD	Hofmann	/94/
Cu(100)	0.35	+	CPD	Benndorf	/97/
Cu(100)	0.39	-	CPD	Delchar	/96/
Cu(100)	0.28	Belegung nur bis $\theta = 1/2$	photoel.	Lüth	/105/
Cu(110)	0.26	Belegung nur bis $\theta = 1/2$	photoel.	Lüth	/105/
Cu(110)	0.25	-	Diode	Ertl	/124/
Cu(110)	0.37	+	CPD	Benndorf	/88/
Cu(111)	0.03	-	photoel.	Lüth	/102/
Cu(111)	0.01	-	CPD	Niehus	/103/
Cu(111)	-0.01 bis -0.05	-	CPD	Benndorf	/92/

Tab. 8: Austrittspotentialänderung durch Sauerstoffadsorption an Kupfer bei T = 298K

einen linearen Anstieg von Φ um 0.28 - 0.37eV bis zu einer Belegung von einer halben Monoschicht. Die Belegung wurde dabei über LEED - /94/ oder AES-Messungen /88/ bestimmt. Während bei der Interpretation dieses Bereichs Übereinstimmung herrscht - dissoziative Adsorption des Sauerstoffs - ergeben sich beim weiteren Verlauf der Meßkurven große Diskrepanzen. Bei höherer Belegung stellen Delchar /96/ an (100)-Oberflächen keine weiteren Änderungen, Hofmann et al. /94/ einen leichten Abfall und Benndorf /97/ einen sehr starken Abfall der Austrittspotentialänderung bei Raumtemperatur fest. Darüberhinaus wird bei noch höherer Belegung wieder ein Anstieg der Austrittspotentialänderung beobachtet, die Benndorf auf Grund von AES-, UPS- und EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) - Messungen /98/ auf eine beginnende Oxidation des Cu-Einkristalls, nach vorheriger Inkorporation des Sauerstoffs (die zur Abnahme von Φ führte), zurückführt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an (110) - Oberflächen gefunden /88,99/. Allerdings muß dazu bemerkt werden, daß die Annahme von inkorporierten ("subsurface") Sauerstoff-Atomen bisher noch wenig durch andere Meßmethoden abgesichert wurde.

Hinweise in dieser Richtung liefern neuere Messungen an Cu(110)-Einkristallen mit LEIS (Low Energy Ion Scattering) von Hupkens et al. /100,101/ die zeigen, daß auf der Oberfläche zwei unterschiedliche, vom Belegungsgrad abhängige Adsorptionsplätze existieren. Danach besetzen die Sauerstoffatome bis zu einer halben Monolage unter Rekonstruktion der (110)-Fläche zunächst Oberflächenplätze, bei weiterer Belegung einen

zweiten Adsorptionsplatz, der offenbar tiefer als der erste liegt. Die Autoren betrachten diesen zweiten Adsorptionsplatz als Indiz für den vorstehenden "sub-surface" - Zustand der Sauerstoffatomen.

Eine Sonderstellung unter den verschiedenen Orientierungen nimmt die (111)-Oberfläche ein, bei der, trotz über AES nachgewiesener Sauerstoffadsorption /102/, nahezu keine Austrittspotentialänderung gemessen werden konnte /92,102-103/. Als Erklärung dafür wird angenommen, daß die Sauerstoffatome unter Rekonstruktion der dicht gepackten (111) - Oberfläche in die oberste Kupferlage eingebettet werden, und ihr Dipolmoment dabei paralell zur Oberfläche ausrichten, was den gemessenen Effekt zur Folge hätte /103/.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen handelt es sich offensichtlich um eine Überlagerung von verschiedenen der oben genannten Effekte. Obwohl die Filme eine (111) - Fasertextur zeigen, führen doch die ebenfalls vorhandenen (100)-Orientierungen und die Oberflächenrauhigkeit zunächst - zumindest bei kleinen Belegungen - zu einem Verhalten ähnlich dem von (110) - und (100) - Oberflächen.

5.2.2. Sauerstoffadsorption bei T = 77K

Fowler-Kurven für die Sauerstoffadsorption auf Kupfer bei T = 77K sind in Abbildung 35 angegeben. Mit zunehmender Belegung ergibt sich, entsprechend dem Verhalten bei Raumtemperatur, eine Zunahme des Austrittspotentials und wie aus der Steigung ersichtlich, eine Abnahme der Mengenkonstante. Die Meßpunkte entsprechen wiederum dem jeweiligen Endwert nach Sauerstoffzugabe, der, wie auch bei Raumtemperatur, nach wenigen Minuten erreicht wurde. Im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur ergab sich kein Sättigungswert für $\Delta\Phi$, vielmehr mußten die Messungen nach sechs Sauerstoffzugaben abgebrochen werden, da der Spektralbereich der hier als Lichtquelle verwendeten Hg-Dampflampe überschritten war ($h\nu_{max}$ = 5.4eV). Wie Abbildung 36 zeigt, verursacht die Sauerstoffadsorption bei T = 77K einen Anstieg des Austrittspotentials um mehr als 0.5eV. Im gleichen Maß steigt auch die Widerstandsänderung bis zu einem gemessenen Maximalwert von $\Delta R/R \approx 10\%$ an.

Die Bestimmung der absoluten Sauerstoffbelegung erfolgte analog dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren, jedoch wird für tiefe Temperaturen noch äußerst kontrovers diskutiert in welcher Form der Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert wird . Während bei manchen Autoren nur atomar adsorbierter Sauerstoff vermutet wird /104/, wird von anderen Autoren auch ein molekularer Adsorptionszustand, /105-108/ analog zu den Systemen Pd/O_2 /109/, Pt/O_2 /110-112/ und Ag/O_2 /113-115/ diskutiert.

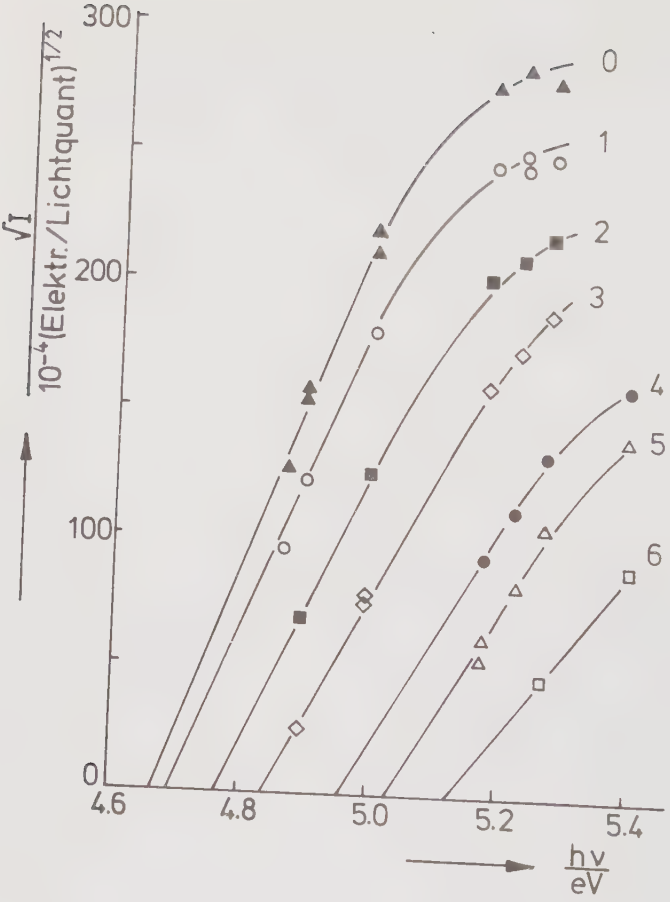


Abb. 35: Fowler-Kurven für die Adsorption von Sauerstoff an Kupfer bei 77K (Film 7), 1-6 zunehmende Belegung.

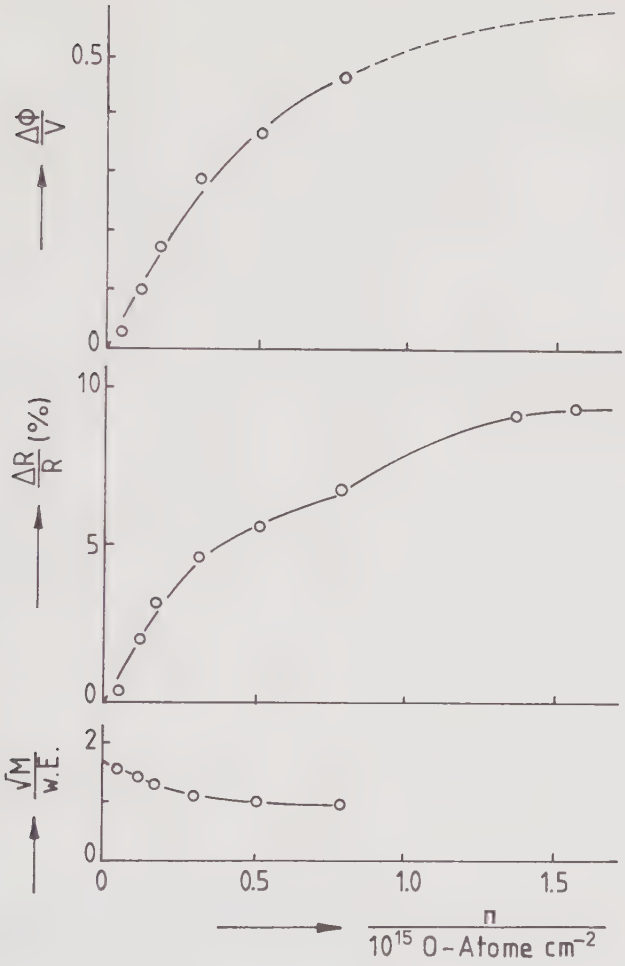


Abb. 36: Belegungsabhängigkeit von $\Delta\Phi$, $\Delta R/R$ und $\sqrt{M}$ bei Adsorption von Sauerstoff an Kupfer bei 77K (Film 7).

5.2.2.1. Austrittspotentialänderungen

Vergleicht man die Austrittspotentialänderungen für T = 77K mit den Messungen bei T = 298K (vgl. Abb. 30 und 36), so wird deutlich, daß $\Delta\Phi$ bei T = 77K auf mehr als 0.5eV steigt, während dieser Wert bei T = 298K niedriger ausfällt. Zur Deutung dieses Phänomens muß angenommen werden, daß bei tiefen Temperaturen der Sauerstoff nur **auf** der Oberfläche adsorbiert wird und deshalb die Austrittspotentialänderung besonders groß ist. Bei Raumtemperatur spielt offensichtlich die Inkorporation in oberflächennahe Bereiche eine Rolle, die die Austrittspotentialänderung zum Teil wieder rückgängig macht /97/.

Um weitere Aussagen hinsichtlich der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Kupferfilmen machen zu können, wurden, wiederum analog zum vorigen Abschnitt, das Anfangsdipolmoment des Adsorbatkomplexes berechnet und für die verschiedenen Filme in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Film-Nr.	6	7
$P_o/10^{-31}$Asm (Gl.4.4)	7.4	7.9
$P_o/10^{-31}$Asm (Gl. 4.6)	8.9	9.0

Tab. 9: berechnete Dipolmomente bei T=77K

Die Werte für P_o zeigen die gleiche Größenordnung, wie bei Raumtemperatur. Dieses deutet auf ähnliche Bindungsverhältnisse bei beiden Temperaturen hin.

Ein direkter Vergleich mit Literaturangaben zur Sauerstoffadsorption an Kupferfilmen bei T = 77K ist nicht möglich, da bisher keine weiteren Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt wurden. Damit muß bei einer Diskussion der Ergebnisse auf Messungen an Cu-Einkristallen bei T = 100K zurückgegriffen werden, bei denen Austrittspotentiale unter gleichzeitiger Aufnahme von UP-Spektren von Spitzer und Lüth /105/ bestimmt wurden. Sie beobachteten an Cu (100) - und Cu (110) - Oberflächen einen Anstieg des Austrittspotentials bis zu etwa 0.4eV und darauf einsetzend wiederum eine leichte Abnahme. Auf der Basis charakteristischer Änderungen in den UP-Spektren schlossen sie auf, bei kleinen Belegungen, zunächst atomar adsorbierten Sauerstoff, der dann, bei höheren Belegungen, in eine molekulare Form übergeht. Die Austrittspotentialabnahme wird von diesen Autoren dem molekularen Sauerstoff zugeschrieben. An Cu (111) - Oberflächen dagegen wird lediglich eine Abnahme des Austrittspotentials beobachtet, die die Autoren auf eine schwach gebundene atomare Spezies und einen chemisorbierten molekularen Sauerstoff zurückführen. Diese von den Autoren gemessene Abnahme von Φ, die über eine Adsorption von Sauerstoff **auf** den Oberflächen erklärt wird, scheint jedoch auf Grund der starken Elektronegativität von Sauerstoff wenig plausibel, da dies als Ladungsverschiebung vom Sauerstoff hin zum Kupfer interpretiert werden müßte. Andererseits wurde, basierend auf UP-Spektren, chemisorbierter molekularer Sauerstoff bei der Sauerstoffadsorption an Cu-Clustern /106/ und - Filmen /107/ diskutiert.

Neben diesen Untersuchungen wurden auch Tieftemperaturstudien mit Hilfe anderer oberflächenspektroskopischer Methoden durchgeführt, die jedoch kein einheitliches Bild über die, bei tiefen Temperaturen vorliegenden, adsorbierten Sauerstoffspezies zulassen. Während eine Arbeitsgruppe in EEL-Spektren /87/ unabhängig von der Belegung an Cu(110) bei T = 80K ausschließlich Schwingungsbanden von atomar adsorbierten Sauerstoff beobachten, wurden in neueren Untersuchungen von Prabhakaran et al. /108/ an Cu(110) und Cu-Filmen weitere Banden gemessen, die die Autoren einer Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung zuordnen. Aus zusätzlich aufgenommenen XP- und UP-Spektren, schlossen sie damit auf molekular adsorbierten Sauerstoff, der nach Erhitzen bei etwa 160K dissoziiert.

Neueste Ergebnisse von Plummer et al. /104/ an Cu (110) bei T = 100K scheinen jedoch wiederum nur eine gerade entgegengesetzte Aussage zuzulassen. Auf Grund der fehlenden Sauerstoff-Sauerstoff-Banden in ihren EEL-Spektren schließen diese Autoren, daß nur atomar adsorbierter Sauerstoff auf der Oberfläche vorliegt. Zusätzlich aufgenommene UP-Spektren unter Koadsorption geringer Mengen von Kohlenmonoxid erweisen sich als identisch mit den von Spitzer und Prabhakaran /105,108/ veröffentlichten Messungen. Plummer et al. schlagen daher vor, daß die Banden in den UP-Spektren, die vormals einer molekular adsorbierten Spezies zugeordnet wurden, auf einen Effekt der Koadsorption von Kohlenmonoxid zurückzuführen sind. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß die in Kapitel 5.3. vorgestellten Ergebnisse zur Koadsorption CO/O_2 an Kupferfilmen bei

T = 77K qualitativ gut übereinstimmen mit den Austrittspotentialmessungen von Spitzer und Lüth.

Zusammenfassend läßt sich damit wohl sagen, daß eine atomar adsorbierte Sauerstoffspezies auf Grund neuerer Messungen zu favorisieren ist. Zur Klärung der Verhältnisse ist es aber nötig, weitere Untersuchungen auf der Basis von UPS- und EELS-Messungen an Kupferfilmen durchzuführen.

5.2.2.2. Widerstandsänderung

Zum direkten Vergleich der Messungen für T = 77K und T = 298K wurde in Abb. 37 für die Filme 6 und 7, bzw. 3 und 5, $d \cdot \Delta\rho$ in Abhängigkeit von der Sauerstoffbelegung aufgetragen. Man erkennt zunächt die sehr gute Reproduzierbarkeit. Bis zu einer Belegung von etwa einer halben Monolage stimmen die Werte für beide Temperaturen etwa überein, jedoch werden bei höheren Belegungen die Abweichungen deutlich. Während der Kurvenverlauf bei 298K zunächst parabelförmig verläuft, scheint sich im Falle der Tieftemperaturmessung nur ein Plateau und dann ein weiterer Anstieg anzudeuten. Offensichtlich liegen bei 77K zwei Adsorptionszustände vor, die vor und hinter dem Plateau wirksam werden. Leider reichen die Literaturangaben (vergleiche den vorhergehenden Abschnitt) nicht aus, um dieses Ergebnis mit den publizierten EELS- und UPS-Daten eindeutig zu korrelieren.

Von Interesse schien es, den bei hohen Belegungen in Abb. 37 für T = 77K sich andeutenden Sättigungswert ebenfalls mit

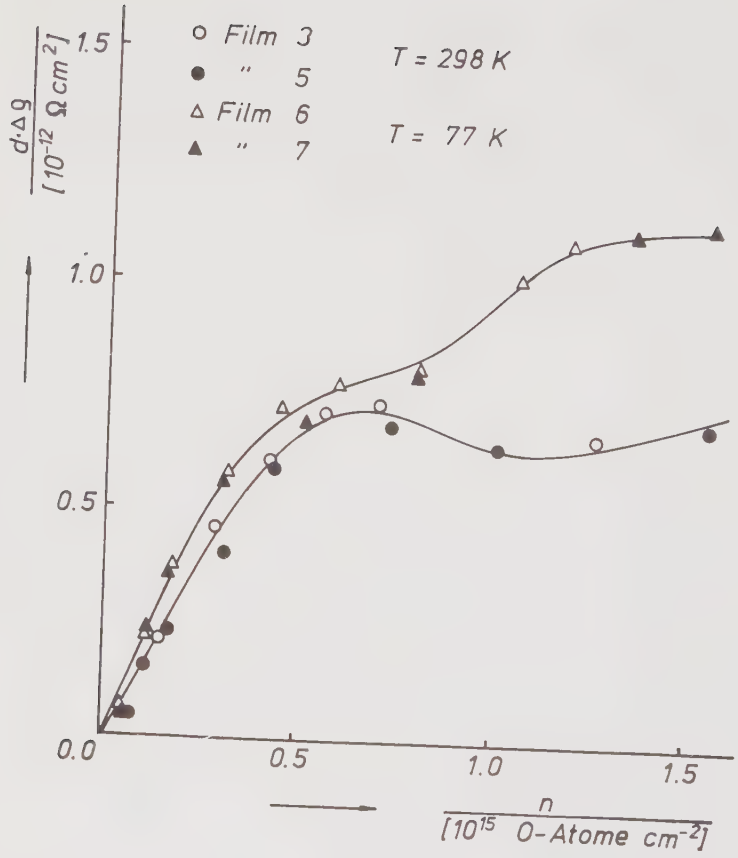


Abb. 37: Vergleich der Widerstandsänderungen bei 77K und 298K.

Hilfe von Gl. 5.9 auszuwerten. Man erhält die in Tabelle 10 eingetragenen experimentellen und theoretischen $d \cdot \Delta\rho_{max}$-Werte, die sehr gut übereinstimmen.

	Film-Nr.	6	7
exp.	d/nm	55.2	67.5
	$(\Delta R/R)_{max}$	0.093	0.094
	$\Delta\rho_{max}/\mu\Omega cm$	0.20	0.17
	$d \cdot \Delta\rho_{max}/\Omega cm^2$	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
theor. (nach Gl.5.9)	$d \cdot \Delta\rho_{max}/\Omega cm^2$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$

Tab. 10: Widerstandsänderung bei T=77K

5.2.3. Sauerstoffadsorption bei T = 373K und T = 423K

Im Vordergrund der Hochtemperaturuntersuchungen stand primär die Frage, unter welchen Bedingungen die Kupferfilme zu oxidieren beginnen. Die Messungen wurden dabei auf die Bestimmung der Austrittspotentialänderungen beschränkt, da das verstärkte Auftreten von Thermospannungen bei der Widerstandsmessung Schwierigkeiten verursachte. Das Driften der Widerstandswerte war insbesondere bei 423K so ausgeprägt, daß auf diese Werte verzichtet wurde. Bei 373K ergab sich keine nennenswerte Änderung gegenüber dem bei Raumtemperatur erhaltenen Befund (vgl. Abb. 30).

Tabelle 11 gibt dazu einen Überblick über die bei hohen Temperaturen durchgeführten Gasadsorptionsexperimente.

Film-Nr.	Gaszugaben bei T/K	Temperung bei T/K	$\Delta \Phi_{max}$ eV
5	298	423K/2h	0.34
8	373	373K/2.5h	0.32
9	423	423K/4h	0.37

Tab. 11: Austrittspotentialänderungen bei höheren Temperaturen

Für die Messungen wurden die Filme nicht alle in gleicher Weise behandelt. Während bei dem, bereits in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Film 5, die Gaszugabe bei Raumtemperatur durchgeführt wurde und der Film danach bei einem Sauerstoffdruck von ca. 1 Pa getempert wurde, wurde bei den Filmen 8 und 9 der Sauerstoff direkt auf die heißen, unbelegten Kupferoberflächen aufgebracht und bei der gleichen Temperatur unter einem Druck von etwa 1 Pa getempert. Diesem Verfahren lag die Annahme zu Grunde, daß ein heißer, unbelegter Film größere Reaktivität gegenüber Sauerstoff zeigen könnte. Daneben wurde bei allen Filmen vor, während und nach der Temperung der Photostrom kontrolliert, um plötzliche Änderungen im Austrittspotential erfassen zu können. In keinem Fall konnte hier jedoch eine signifikante Änderung festgestellt werden. Lediglich Film 9 zeigt einen geringfügig höheren Wert für $\Delta \Phi$. Offensichtlich ist es unter den gegebenen Voraussetzungen nicht möglich, von den Messungen bei Raumtemperaturen abweichende Effekte zu beobachten. Dies gilt auch für die Adsorptionseffekte, wie das Beispiel der Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials für

den Film 9 zeigt. Man erkennt, daß sich Abb. 38 praktisch von Abb. 30 nicht unterscheidet.

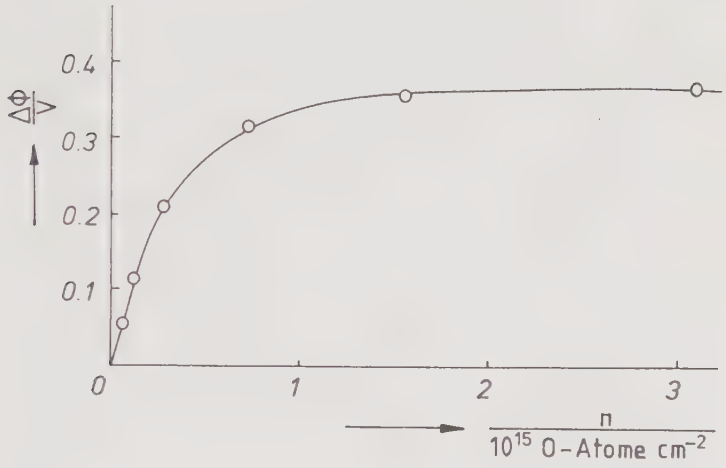


Abb. 38: Belegungsabhängigkeit von $\Delta\Phi$ bei Adsorption von Sauerstoff an Kupfer bei 423K (Film 9).

Um signifikante Änderungen zu erhalten, müßten die Experimente unter extremen Bedingungen, wie z.B. noch höheren Temperaturen oder höheren Drücken, durchgeführt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es aber weder möglich höhere Temperaturen zu erzielen (wegen der verwendeten Ölbäder, vgl. Abschnitt 2.1.1.), noch unter höheren Drücken zu arbeiten, da oberhalb von P ≈ 1 Pa das Einsetzen von Stoßionisationsprozessen den Einsatz photoelektrischer Messungen verhindert.

Inzwischen existieren in unserer Arbeitsgruppe größere Erfahrungen im Hinblick auf das Oxidationsverhalten dünner Kupferfilme. R. Gebhardt /50/ konnte beispielsweise auf der Basis von Röntgenstrukturuntersuchungen ein dem Cu(I) - Oxid entsprechendes Oxid nachweisen. Röntgenographisch meßbare Cu_2O-Schichten entstehen dabei aber erst bei Temperungstemperaturen um 500K (bei einem Sauerstoffdruck, der etwa dem Atmosphärendruck entspricht). Zusätzliche Informationen lieferten optische und elektrische Messungen mit einer Meßzelle, die höhere Temperungstemperaturen anzuwenden gestattete /116-117/. Ein typisches Beispiel für eine von R. Schmidt /117/ erhaltene Abhängigkeit des Filmwiderstandes von der Anzahl der zugegebenen Sauerstoffmoleküle N bei 473K zeigt Abbildung 39, wobei der eingerahmte Kurventeil dem bei Raumtemperatur beobachteten Verhalten (siehe 5.2.1.1.) entspricht. Bei T = 473K ergibt sich bei hohen Sauerstoffzugaben eine drastische Erhöhung des Widerstands, einhergehend mit einer mit bloßem Auge wahrnehmbaren Veränderung des Kupferfilms (Anlauffarben), was deutlich auf die einsetzende Oxidation hindeutet. Dies wurde zusätzlich durch ellipsometrische Messungen /117/ bestätigt. Insgesamt hat sich bei den Untersuchungen herausgestellt, daß insbesondere hohe Sauerstoffdrücke zu einer Oxidation der Kupferfilme führen.

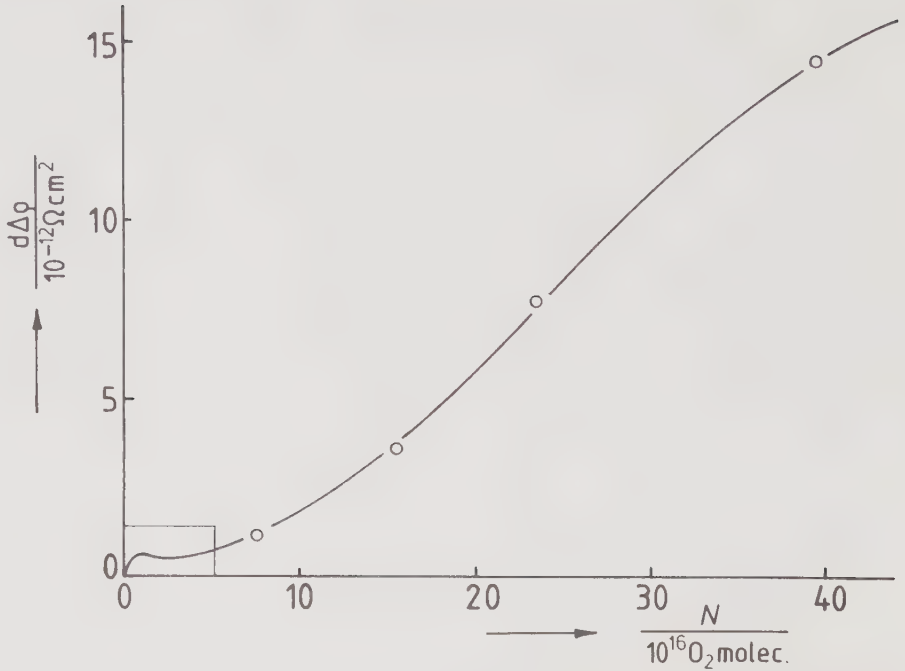


Abb. 39: Abhängigkeit des Filmwiderstandes von der Anzahl der zugegebenen Sauerstoffmoleküle N bei 473K; aus /116/.

Zusammenfassend lassen sich also die folgenden drei Phasen der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupferoberflächen unterscheiden:

- Chemisorptionsphase (bei allen Temperaturen)
- Inkorporationsphase (bei Raum- und höheren Temperaturen)
- Oxidphase (bei drastischer Druckerhöhung)

5.3. Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit sauerstoffbelegten Kupferfilmen

Im vorliegenden Abschnitt werden orientierende Messungen zur Koadsorption von Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf Kupferfilmen vorgestellt. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind diese Untersuchungen von besonderem Interesse, da Kupfer eine wichtige Rolle als Katalysator für die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid spielt. Die Adsorption von Kohlenmonoxid an reinen Filmen wurde, unter identischen Bedingungen wie in der vorliegenden Arbeit, bereits früher von anderen Autoren untersucht /40,70-71/. Die dort erhaltenen Ergebnisse können damit direkt als Basis für eine vergleichende Diskussion dienen.

Da bei den im folgenden dargestellten Messungen besonders die etwaige Entstehung von Kohlendioxid interessierte, wurden neben den Austrittspotential- und Widerstandsmessungen zusätzlich die Restgasspektren mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert.

5.3.1. Untersuchungen bei T = 77K

Für die Messung wurde der Cu-Film zunächst bei T = 77K mit Sauerstoff vorbelegt, entsprechend $1.4 \cdot 10^{14}$ O-Atomen pro cm^2. Damit werden etwa 10% der auf der Kupferoberfläche verfügbaren Plätze (unter der Annahme rein dissoziativer Adsorption) von den Sauerstoffatomen besetzt. Nach der Adsorption wurde die Gasphase abgepumpt und anschließend CO zugegeben. Um störende Wechselwirkungen des Kohlenmonoxids mit der heißen Kathode des

Ionisationsmanometers oder des Massenspektrometers zu vermeiden, wurden die entsprechenden Gleichgewichtsdruck- bzw. Partialdruckbestimmungen jeweils erst nach Beendigung der letzten CO-Zugabe durchgeführt.

Die bei der Messung ermittelten Austrittspotential- und Widerstandsänderungen sind in Abbildung 40 zusammengefaßt, wobei als Belegung die Gesamtzahl der adsorbierten Gasteilchen (Sauerstoff plus Kohlenmonoxid) angegeben ist. Während durch die zunächst erfolgte Sauerstoffzugabe ein Ergebnis, identisch mit dem im vorigen Abschnitt bei T = 77K beschriebenen, erzielt wurde, senkt die folgende Kohlenmonoxid-Zugabe das Austrittspotential um ca. 0.1eV ab, gleichzeitig steigt der Widerstand nur geringfügig an. Der Sättigungswert wird bereits bei der dritten CO-Zugabe, entsprechend $8 \cdot 10^{13}$ CO-Molekülen pro cm^2 erreicht. Nach Beendigung der CO-Zugaben stellte sich ein Gleichgewichtsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Pa ein; die massenspektroskopische Analyse zeigte nur ein dem Kohlenmonoxid entsprechendes Signal.

Pumpt man nach Beendigung der CO-Zugabe die gesamte Gasphase ab (es treten dabei keine Änderungen an den Meßwerten auf), kann weiterer Sauerstoff adsorbiert werden und es zeigt sich das bereits im vorigen Kapitel beschriebene Verhalten. Zur Interpretation der Beobachtungen sollen Ergebnisse von Kock /40,70/ zur Adsorption von Kohlenmonoxid an reinen Kupferfilmen bei T = 77K herangezogen werden. Aus Abbildung 41 ist hierbei ersichtlich, daß durch CO-Adsorption zunächst eine Austrittspotentialerniedrigung um ca. 0.4eV und anschließend

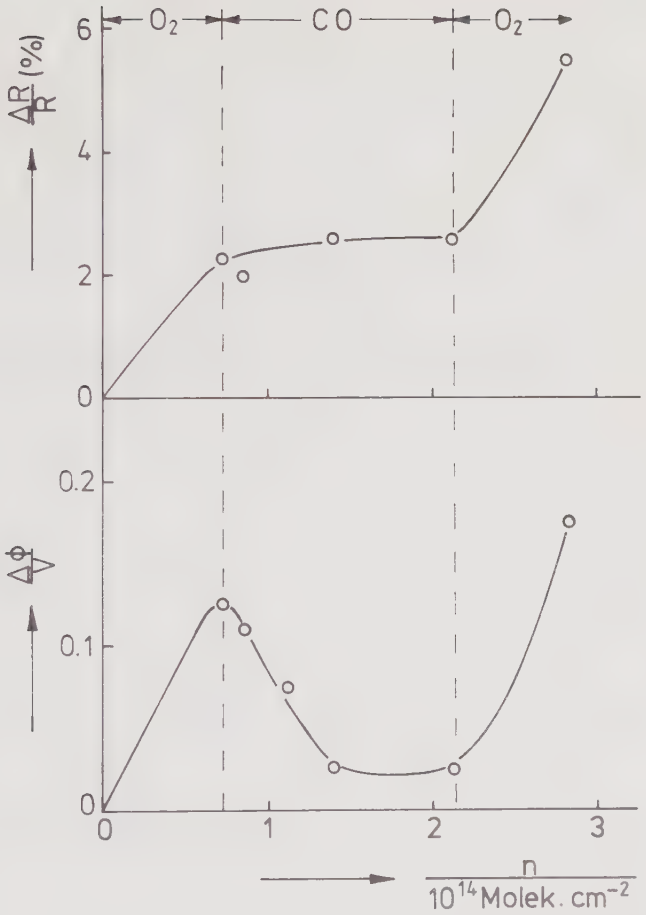


Abb. 40: Belegungsabhängigkeit von $\Delta\Phi$ und $\Delta R/R$ bei Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an Kupfer bei 77K (Film 10).

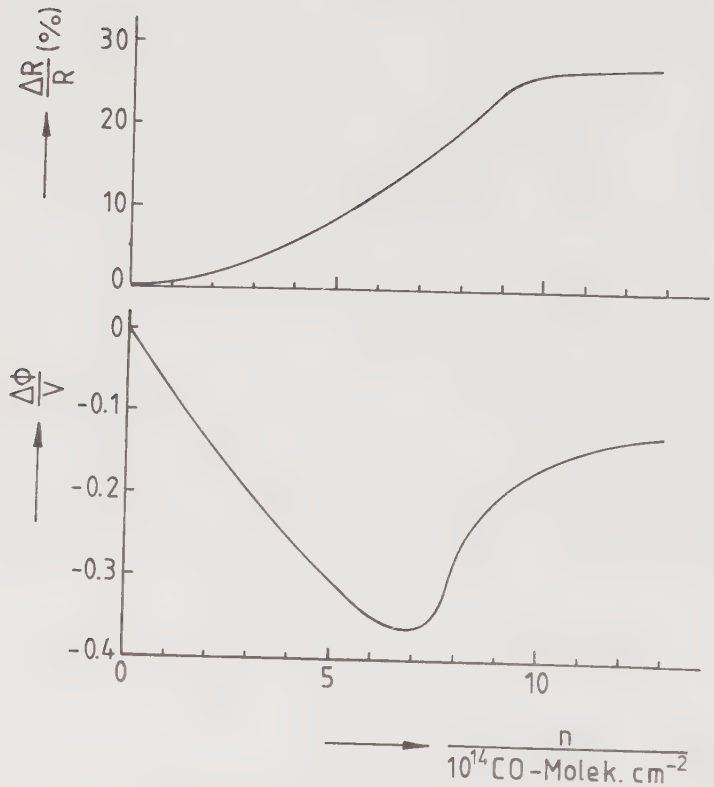


Abb. 41: Belegungsabhängigkeit von $\Delta \Phi$ und $\Delta R/R$ bei Adsorption von Kohlenmonoxid an Kupfer bei 77K; aus /70/.

ein erneuter Anstieg um etwa 0.1eV erzielt wird. Zusätzlich wurden Widerstandserhöhungen, die bei niedriger Belegung klein sind, bis zu $\Delta R/R \approx 30\%$ beobachtet. Vergleicht man die Ergebnisse bei niedrigen Belegungen, so lassen sich Übereinstimmungen erkennen:

- ebenso wie am reinen Film lassen sich im Koadsorptionsexperiment bei einer Belegung mit weniger als $1 \cdot 10^{14}$ CO-Molekülen pro cm^2 nur sehr geringe Widerstandsänderungen erkennen
- wiederum in Analogie zum reinen Film beobachtet man bei der Koadsorption in diesem Belegungsbereich eine Austrittspotentialänderung um -0.1eV.

Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß bei der vorliegenden Untersuchung das Kohlenmonoxid lediglich auf freien Kupferplätzen adsorbiert wird. Eine gewisse Wechselwirkung der Kohlenmonoxidmoleküle mit dem adsorbiertem Sauerstoff äußert sich nur darin, daß die Sättigungsbelegung etwas niedriger ausfällt, daß also weniger CO-Moleküle als freie Plätze vorhanden sind, adsorbiert werden. Bei erneuter Sauerstoffzugabe kann ein erneuter Austrittspotentialanstieg, bzw. Anstieg der Widerstandsänderung verzeichnet werden. Die Gesamtänderung des Austrittspotentials liegt am Ende dieser erneuten Belegung mit etwa 0.17eV um 30% niedriger als bei einfacher Sauerstoffbelegung (siehe 5.2.2.) mit $\Delta\Phi \approx 0.25$eV. Addiert man dagegen nur die vom Sauerstoff herrührenden $\Delta\Phi$-Werte, so wird das Verhalten identisch mit den früheren Ergebnissen. Aus diesem Sachverhalt läßt sich schließen, daß das Kohlenmonoxid durch weitere Sauerstoffzugaben nicht von der Oberfläche verdrängt wird.

5.3.2. Untersuchungen bei T = 298K

Wie im Fall der Experimente bei T = 77K wurde der Kupferfilm zunächst wieder mit einer Menge von $1.4 \cdot 10^{14}$ Sauerstoff-Atomen pro cm^2 vorbelegt. Die dadurch hervorgerufenen Änderungen an Austrittspotential und Widerstand lassen sich Abbildung 42 entnehmen und entsprechen den früher erhaltenen Werten (siehe Abschnitt 5.2.1.). Wiederum wurde nach Abpumpen der Gasphase Kohlenmonoxid zugegeben und eine leichte Erniedrigung von Widerstand und Austrittspotential beobachtet. Der Gleichgewichtsdruck betrug diesmal etwa $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Nach erneutem Abpumpen der Gasphase kann weiter Sauerstoff adsorbiert werden.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse wurde auch eine zusätzliche Messung zur Kohlenmonoxid-Adsorption an einem reinen Cu-Film bei 298K (Tabelle 2, Film 13) durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren /69,118-119/ zeigen sich keinerlei Effekte bei den Kohlenmonoxidzugaben, d.h. es findet bei dieser Temperatur keine Adsorption statt.

Obwohl die in Abbildung 42 gezeigten Änderungen nicht sehr groß sind, läßt sich doch auf eine, wenn auch geringe, Wechselwirkung von CO-Molekülen und O-Atomen schließen. Für die weitere Auswertung sollen diese Ergebnisse mit den Tieftemperatur-Daten verglichen werden.

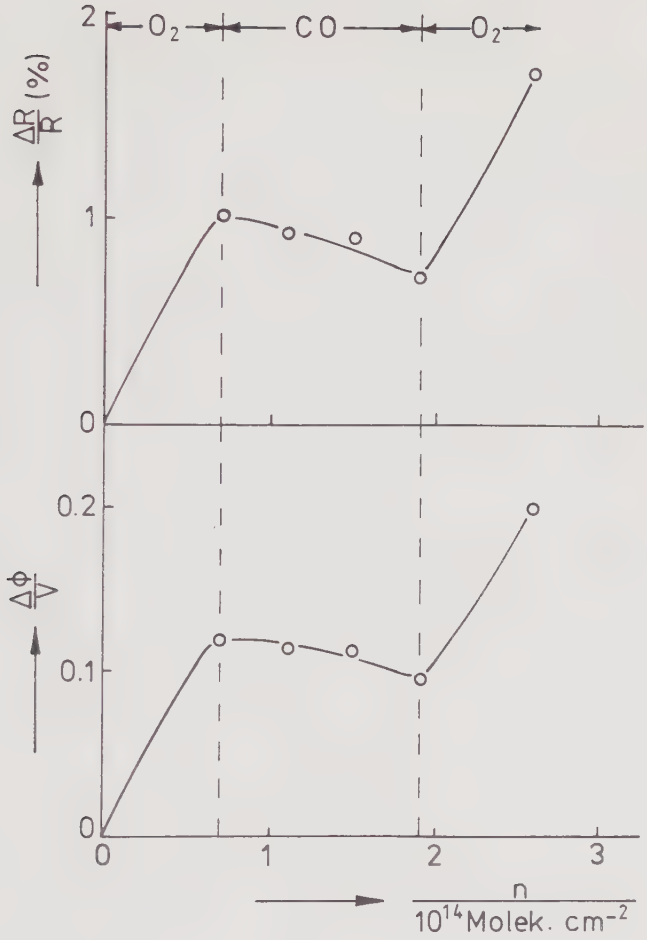


Abb. 42: Belegungsabhängigkeit von $\Delta \Phi$ und $\Delta R/R$ bei Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an Kupfer bei 298K (Film 11)

Dies zeigt folgende Unterschiede:

- die CO-Zugabe bewirkt eine leichte Widerstandsabnahme; demgegenüber wird bei T = 77K eine leichte Zunahme beobachtet,

- die Austrittspotentialänderung ist verglichen mit der Messung bei T = 77K wesentlich geringer (- 0.03eV gegenüber -0.1eV)

Die zusätzlich durchgeführte Restgasanalyse ergibt neben dem Kohlenmonoxidsignal einen deutlichen CO_2-Peak. Aus all den vorgestellten Fakten läßt sich damit schließen, daß das CO mit dem auf der Kupferoberfläche voradsorbiertem Sauerstoff zu CO_2 reagiert, das dann von der Oberfläche desorbiert.

Zur CO-Oxidation an Kupferoberflächen liegen neben einigen, an Trägerkatalysatoren durchgeführten Messungen /120-122/ nur wenige Ergebnisse an Einkristallen vor. Systematische Arbeiten wurden hier insbesondere von Habraken et al. /119,123/ durchgeführt. Mit Hilfe der Ellipsometrie wurde dort vor allem die Kinetik der Kohlendioxidbildung bei hohen Temperaturen (400K - 600K) erforscht. Die Reaktionswahrscheinlichkeit P (definiert als die Anzahl entfernter O-Atome pro auftreffenden CO-Molekül) ist dabei umgekehrt proportional zur Sauerstoffvorbelegung und beträgt (bei T = 520K) an allen Einkristalloberflächen etwa $P \approx 3 \cdot 10^{-5}$. Die Autoren schlossen bei der Kohlenmonoxidoxidation auf einen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus $CO_{ad} + O_{ad} \longrightarrow CO_2$ ablaufenden Prozeß.

5.4 Augerelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupferfilmen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, war eine weitere Aufgabe dieser Arbeit, ergänzende Messungen zur Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Kupferfilmen und insbesondere zu deren Oxidation mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie durchzuführen. Dabei sollten die Augersignale auf etwaige Intensitäts-, Linienform- und Energieveränderungen untersucht werden. Auf Grund ihrer großen Oberflächenempfindlichkeit wollen wir bevorzugt den Bereich der niederenergetischen MMM-Augerübergänge des Kupfers behandeln.

Zunächst wurde der Film auf das Glassubstrat des Probenhalters (vgl. Abb. 9) bei Raumtemperatur aufgedampft (Aufdampfgeschwindigkeit ≈ 1 nm/min, d = 43 nm) und vor den Sauerstoffzugaben auf 523K aufgeheizt. Die Gaszugaben erfolgten über ein Feindosierventil (vgl. Abb. 7) aus einem Sauerstoffvorratskolben aus Duranglas (Fa. Linde). In Abbildung 43 sind die Augerlinien der Cu ($M_{2,3}$ $M_{4,5}$ $M_{4,5}$)- und Cu (M_1 $M_{4,5}$ $M_{4,5}$)-Übergänge bei 60eV bzw. 105eV (vgl. Abschnitt 5.1.2.), sowie die KLL-Emissionslinien des Sauerstoffs im Energiebereich um 500eV bei sukzessiver Erhöhung der Sauerstoffzugaben in Langmuir L (1L = $1 \cdot 10^{-6}$ Torr·s = $1.33.10^{-4}$Pa·s) dargestellt. Die Spektren wurden mit Hilfe des in Abschnitt 2.2.2. beschriebenen Meßwerterfassungssystems mit einer Averagekonstante von 2 aufgenommen. Wie aus der Abbildung zu erkennen, sind bei den MMM-Augerlinien des Kupfers keine

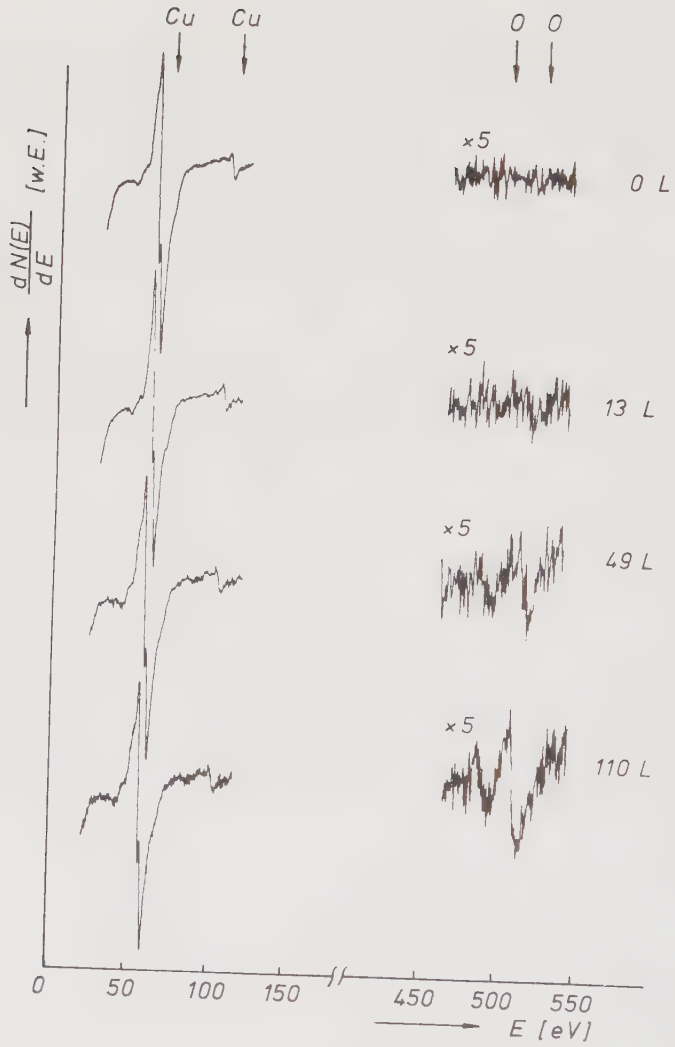


Abb. 43: Augerelektronenspektren der Cu(MMM)- und O(KLL)-Übergänge bei sukzessiver Erhöhung der Sauerstoffdosierung bei T = 523K.

signifikanten Veränderungen zu beobachten. Die Intensität der KLL-Sauerstoffsignale steigt mit zunehmender Sauerstoffdosierung zwar an, ist jedoch auch bei hohen Zugaben sehr niedrig.

Aus der geringen Intensität des Sauerstoffsignals läßt sich schließen, daß trotz relativ hoher Sauerstoffzugaben (insgesamt 110L; Sauerstoffdosierdruck p = 10^{-6}-10^{-5}Pa) nur wenig Sauerstoff auf dem Kupferfilm adsorbiert wurde. Eine entscheidende Rolle spielt in diesem Falle offensichtlich der kleine Haftkoeffizienten (definiert als der Anteil der direkt an die Oberfläche gebundenen Gasteilchen zur Gesamtzahl der auftreffenden) des Sauerstoffs auf Kupferoberflächen, der z.B. für Cu(111) zu s ≈ 10^{-3} /119/ und für Cu (100) zu s ≈ 10^{-2} /92/ bestimmt wurde. Infolge des niedrigen Haftkoeffizientes müßten deshalb - vor allem zur Oxidation der Kupferfilme - größere Mengen Sauerstoff angeboten werden. Dies läßt sich nur durch Anwendung hoher Sauerstoffdrücke und/oder längerer Sauerstoffzugaben erzielen. Dies führt aber, wie an Hand von Massenspektren beobachtet wurde (siehe dazu Abschnitt 3.2.), zu einem Anstieg des Kohlenmonoxidpartialdruckes im Restgas. So konnte bei höheren Sauerstoffzugaben neben den Sauerstoffsignalen auch das dem KLL-Übergang des Kohlenstoffs entsprechende Augersignal bei 272eV, wie das in Abb. 44 dargestellte Spektrum beweist, beobachtet werden. In Abb. 44 handelt es sich um das Augerspektrum eines Kupferfilms (d = 50 nm), der unter ständiger Sauerstoffzugabe mit einem Dosierdruck von p ≈ 10^{-4}Pa aufgedampft wurde (Aufdampftemperatur T = 298K). Zwar

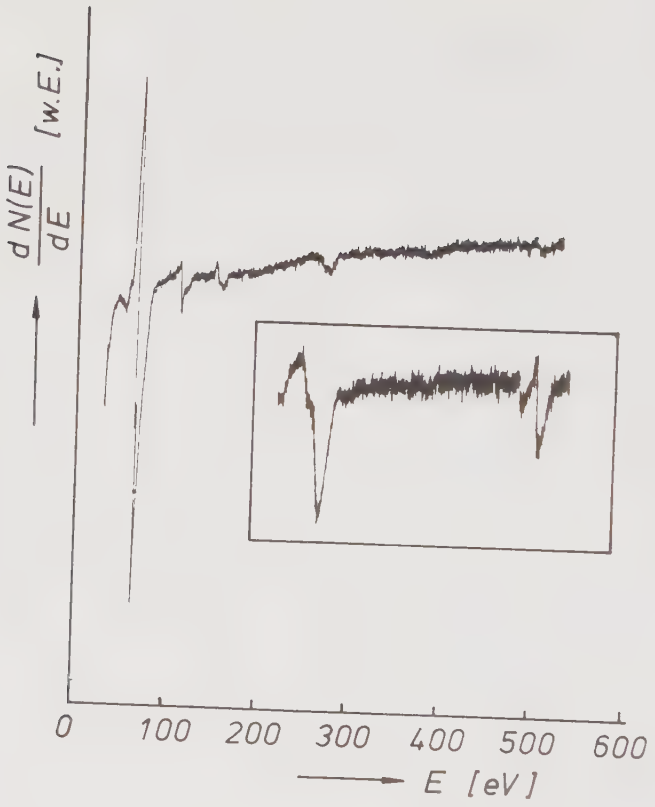


Abb. 44: Augerelektronenspektrum eines unter einem Sauerstoffdosierdruck von p = 10^{-4} Pa aufgedampften Kupferfilms.

zeichnet sich hier ein klar erkennbares Sauerstoffsignal ab, jedoch zeigt der gleichzeitig vorhandene Kohlenstoffpeak bei 272eV, daß neben Sauerstoff auch Kohlenmonoxid und andere Restgase auf dem Film adsorbiert wurden. Signalformveränderungen oder Energieverschiebungen in den Kupfer-Augerübergängen lassen sich auch hier nicht feststellen.

Augerelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupfereinkristalloberflächen wurden bereits von der Arbeitsgruppe Benndorf /97-98/ durchgeführt. Signifikante Änderungen in den Auger-Valenzbandspektren des Kupfers, besonders ausgeprägt bei der niederenergetischen ($M_{2,3}$ $M_{4,5}$ $M_{4,5}$) -Linie, konnten erst bei sehr hohen Sauerstoffdosierungen ($\geq 10^6$ L, Sauerstoffdosierdruck $p \leq 50$ Pa, $T \geq 300$K) beobachtet werden. Die Veränderungen wurden von den Autoren auf die Bildung von Kupferoxidkeimen zurückgeführt. Neben einem deutlichen Anstieg der Sauerstoff (KLL)-Augerintensität wird bei der Ausbildung des Kupferoxids eine kontinuierliche Verbreiterung des Cu ($M_{2,3}$ $M_{4,5}$ $M_{4,5}$)-Dubletts gemessen, bis schließlich nur noch eine recht breite Linie mit geringerer Intensität und einer Verschiebung zu niedrigeren kinetischen Energien (ΔE = -2eV) beobachtet wird. Gleichzeitig verschiebt sich auch die Energie des (M_1 $M_{4,5}$ $M_{4,5}$) - Übergangs um ebenfalls ΔE = -2eV. Die Veränderungen der Linienform und der kinetischen Energie der niederenergetischen MMM-Augerübergänge des Kupfers werden von den Autoren auf die Abnahme und Verschiebung der Zustandsdichten des Cu-d-Bandes beim Übergang vom Metall zum Oxid und auf

deren Überlagerung mit den Sauerstoff 2p-Zuständen zurückgeführt. Unter Einsatz weiterer elektronenspektroskopischer Meßmethoden wie EELS und UPS wurde das gebildete Oxid als Cu(I)-Oxid identifiziert.

Der Vergleich zu den oben beschriebenen Ergebnissen zeigt, daß die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht zu einer Oxidation der dünnen Kupferfilme führten. Die bei hohen Sauerstoffzugaben auftretende Kontamination der Apparatur mit anderen Restgasen, die ebenfalls auf den Kupferfilmen adsorbiert werden können, beeinträchtigte jedoch die Durchführung weiterer Experimente in dieser Richtung. Für zukünftige Oxidationsversuche bei höheren Drücken sei darauf hingewiesen, daß eine zusätzliche Austattung der Auger-Apparatur mit einer Turbo-Molekular-Pumpe, die im Gegensatz zur Ionengetter-Pumpe keinen Memory-Effekt aufweist (vgl. Abschnitt 5.1.2.) und auch oberhalb von Gasdrücken $p \geq 10^{-2}$ Pa eingesetzt werden kann, von Vorteil wäre.

5.5. Au/Cu-Sandwichfilme auf Glasträgern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden abschließend Messungen an Au/Cu-Sandwichfilmen, die im wesentlichen die Leistungsfähigkeit des rechnergestützten Meßwerterfassungssystems demonstrieren sollen, mit ins Untersuchungsprogramm einbezogen. Darüberhinaus ist das System Au/Cu-Glas von nicht geringem technischen Interesse, da auf Isolatoren aufgetragene Goldfilme als Kontakte in mikroelektronischen Bauteilen benötigt werden. Um hier die Haftung des Goldfilms zu verbessern, werden oft Metallzwischenschichten zwischen Gold und Isolator aufgebracht.

Experimentell wurde für die Herstellung des Sandwichfilms zunächst ein 40 nm dicker Cu-Film mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von etwa 1nm/min auf das Glassubstrat des Probenhalters aufgedampft. Abbildung 45a zeigt hierzu die niederenergetischen Auger-Linien des Kupfers bei 60eV und 105eV, wobei besonders die Feinstruktur des 60eV-Übergangs ($M_{2,3}$ $M_{4,5}$ $M_{4,5}$) sehr gut zu erkennen ist. Mit Hilfe der in der Apparatur untergebrachten zweiten Aufdampfquelle wurden dann die Goldschichten aufgedampft.

Abb. 45b zeigt den Kupferfilm mit einer 0.6 nm dicken Goldschicht. Deutlich aufgelöst erscheint neben dem Cu-Signal der 69eV-Übergang von Gold, wobei die Aufspaltung dieses ($N_{6,7}VV$)-Niveaus zu erkennen ist. Den fertigen Goldfilm - die Cu-Peaks sind bereits verschwunden - zeigt Abb. 45c (d = 3 nm).

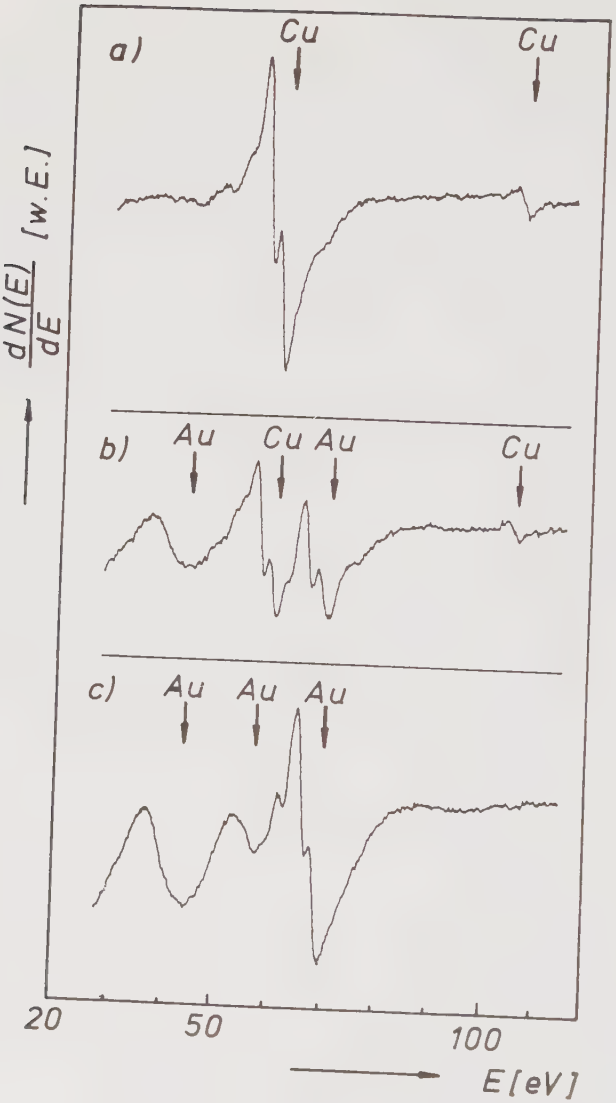


Abb. 45: a) Augerelektronenspektrum des reinen Cu-Films.
b) Nach Aufdampfen einer 0.6 nm dicken Goldschicht.
c) Nach Aufdampfen einer 3 nm dicken Goldschicht

Die Auswertung dieses Experiments ist dargestellt in Abb. 46. Hier wurden die normierten Intensitäten des Kupferpeaks bei 60eV gegen die Dicke d der in verschiedenen Aufdampfstadien aufgebrachten Goldschichten aufgetragen. Zusätzlich in die Abbildung mit aufgenommen wurde die theoretisch bei Schichtwachstum /125/ dünner, auf ein Substrat (in diesem Falle der Kupferfilm) aufgedampfter Filme zu erwartende Kurve nach der Gleichung:

$$I/I_0 = e^{-\lambda/d} \qquad (5.11)$$

Dabei bedeuten I die Augersignalintensität des Substrats, normiert auf das maximale Signal I_0, λ die entsprechende Austrittstiefe der Augerelektronen und d die Schichtdicke des aufgedampften Films. Es scheint deutlich zu werden, daß die experimentelle Abhängigkeit der theoretischen weitgehend entspricht, die Filme also lagenweise aufwachsen. Bei einem merklichen Inselwachstum sollte die experimentelle Kurve deutlich oberhalb der theoretischen Kurve liegen. Ein zu Abb. 46 ähnlicher Kurvenverlauf wurde in Auger-Untersuchungen an Au/Cu-Sandwichfilmen, aufgedampft auf Si(111)-Einkristallen, in der Arbeit von M. Lang /15/ beobachtet. Dort wird auf Grund der Ergebnisse, die durch Leed-Experimente gestützt werden, folgender Wachstumsmechanismus von Au auf Cu vorgeschlagen: das Gold wächst im Monolagenbereich zunächst in Form flacher Goldinseln auf, die nach wenigen Monolagen schließlich zu einem zusammenhängenden Film zusammenwachsen. Ähnliche Beobachtungen werden auch von Vook et al. /126-127/ diskutiert. Insgesamt erscheint es schwer verständlich, weshalb

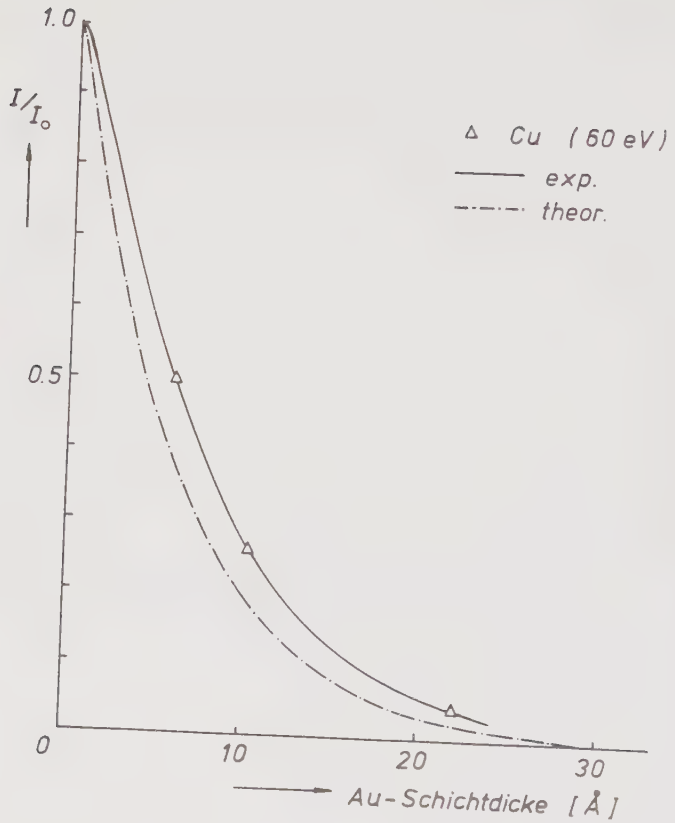


Abb. 46: Normierte Augerelektronenintensitäten des Kupferpeaks bei 60eV in Abhängigkeit von der Au-Schichtdicke (-·-·- berechnet nach Gl. 5.11; Austrittstiefe nach /131/).

das Gold auf dem polykristallinen Kupfer lagenweise, auf dem einkristallinen Kupfer aber inselweise aufwachsen soll. Hier müssen weitere Untersuchungen zur Klärung beitragen.

Im Anschluß an das oben beschriebene Experiment wurde auf den in Abb. 45c dargestellten Film nochmals eine Goldschicht bis zu einer Dicke von 7 nm (Abb. 47a) aufgetragen. Diese Probe wurde anschließend eine Stunde bei T = 433K getempert. Wie aus Abb. 47b zu erkennen ist, treten nun wieder Kupfersignale in Erscheinung. Offensichtlich ist hier das Kupfer durch den Goldfilm diffundiert. Nach weiteren 5 Stunden Temperung treten keine Änderungen mehr auf. Dieses Diffusionsverhalten wird auch in der Literatur diskutiert, wobei angenommen wird, daß das Kupfer auf Grund der polykristallinen Struktur des Goldfilms durch die Kristallgrenzen diffundiert /128-129/,

Schließlich wurde noch überprüft, ob in den Augerspektren der gemischten Oberflächen Signalformveränderungen der Kupfer- und Goldsignale, wie es z.B. bei Legierungen aus Uran und Titan festgestellt wurde /130/, zu beobachten sind. Dazu wurden das Spektrum des reinen Kupferfilms aus Abb. 45a und das reine Goldspektrum aus Abb. 47a mit Hilfe des Programms RABPE aufsummiert. Das Ergebnis dieser Simulation (Abb. 48) zeigt, daß sich die Spektren der gemischten Au/Cu-Oberflächen (siehe Abb. 45b und Abb. 47b) im wesentlichen aus den Spektren der jeweils nur aus einer Komponente bestehenden Oberflächen zusammensetzen lassen. Signalformveränderungen sind also nicht zu beobachten.

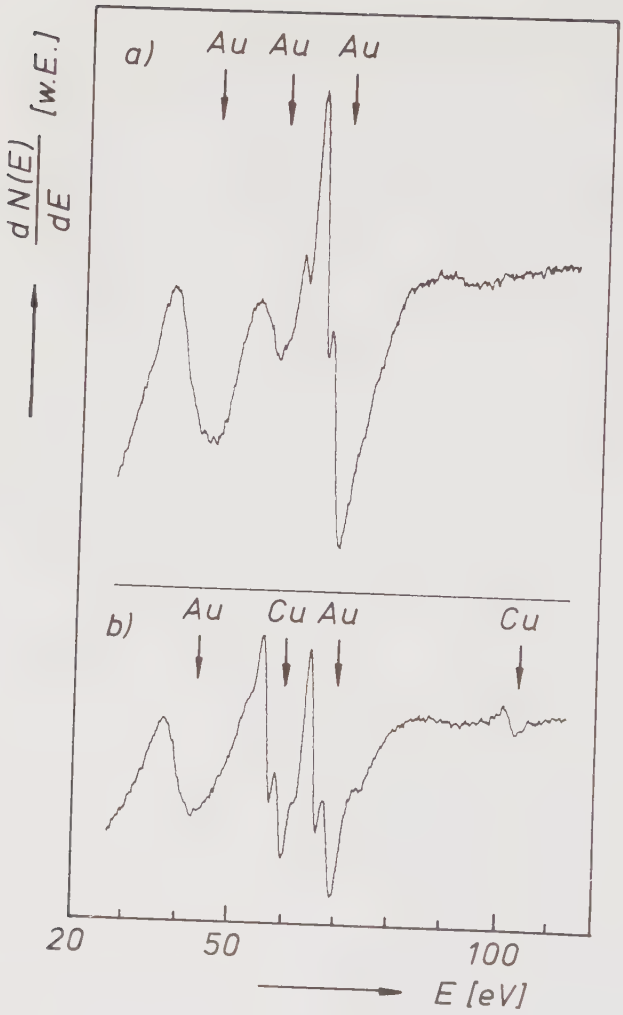


Abb. 47: a) Augerelektronenspektrum nach Aufdampfen einer 7 nm Goldschicht.
b) Nach dem Tempern bei T = 433K.

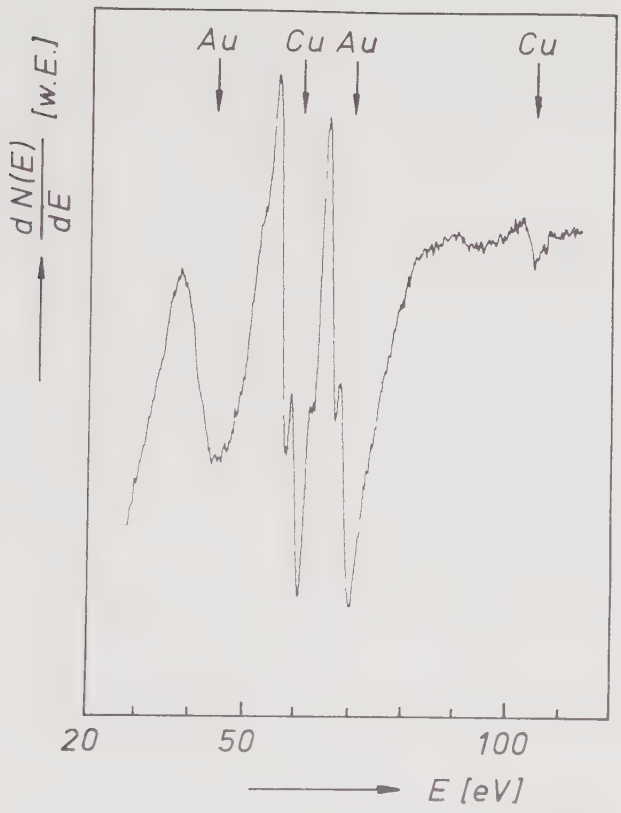


Abb. 48: Additionsspektrum, zusammengesetzt aus den Spektren der reinen Cu- und Au- Oberflächen.

6. Zusammenfassung

Zentrales Thema dieser Arbeit waren photoelektrische Untersuchungen, die ausgehend von Messungen an reinen, unbelegten, polykristallinen Kupferfilmen dazu dienten, Aussagen zum einem über die Wechselwirkung mit Sauerstoff, zum anderen über die Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an den Filmen zu erhalten. Neben der Bestimmung der Austrittspotentiale wurde zu diesem Zweck auch der elektrische Widerstand bei tiefen (T = 77K), mittleren (T = 298K) und hohen Temperaturen (T = 373K, 423K) gemessen und Untersuchungen mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie durchgeführt.

Die Austrittspotentiale der reinen Filme variierten über einen Bereich von Φ = 4.66eV bis Φ = 4.78eV. Obwohl, wie röntgenographisch nachgewiesen, die aufgedampften Filme eine [111]-Fasertextur besitzen, unterscheiden sie sich von entsprechend orientierten Einkristallen (Φ = 4.90eV). Eine Interpretation hierzu kann über das Modell von Smoluchowski gegeben werden, auf Grund dessen die Oberflächenrauhigkeit der Filme einen Effekt in dieser Größenordnung verursachen kann.

Bei der Adsorption von Sauerstoff auf den Kupferfilmen kam es in allen Fällen zu einer deutlichen Erhöhung der Austrittspotentiale.

Die Ergebnisse bei Raum- und höheren Temperaturen unterscheiden sich quantitativ nicht, die maximalen Austrittspotentialänderungen liegen im Bereich von $\Delta\Phi_{max}$ = 0.24eV bis 0.37eV. Diese Zunahme kann auf einen Ladungsübertrag vom Metall zum

stark elektronegativen Sauerstoff erklärt werden. Aus dem Dipolmoment des Adsorbatkomplexes konnte der Ladungsübertrag zu 0.13 einer Elementarladung abgeschätzt werden. Auf Grund des Widerstandsverlaufs konnte geschlossen werden, daß bei höheren Belegungen Volumeneffekte, durch in den Film eindiffundierende Sauerstoffatome, eine dominierende Rolle spielen.

Die bei T = 77K auftretenden maximalen Austrittspotentialänderungen sind erheblich höher ($\Delta\Phi_{max} \geq 0.5eV$), was darauf zurückzuführen ist, daß der Sauerstoff nur auf der Oberfläche adsorbiert wird, während die Volumeneffekte bei diesen Temperaturen stark unterdrückt sind. Dies läßt sich ebenso aus dem Widerstandsverhalten schließen.

Die Untersuchungen zur Koadsorption von Kohlenmonoxid und Sauerstoff zeigten ebenfalls für T = 77K und T = 298K deutliche Unterschiede. Während bei tiefen Temperaturen das Kohlenmonoxid an der Filmoberfläche zusätzlich zum Sauerstoff adsorbiert wird, läuft bei höheren Temperaturen die katalytische Oxidation des Kohlenmonoxids mit Sauerstoff zu Kohlendioxid ab.

Neben diesen Untersuchungen wurde eine bereits bestehende Auger-Apparatur umgebaut, um ergänzende Messungen zur Sauerstoffwechselwirkung und zur Oxidation dünner Kupferfilme durchzuführen. Es stellte sich heraus, daß auf Grund des kleinen Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf Kupferoberflächen hohe Sauerstoffdosierungen notwendig sind, um eine merkliche Adsorption in den Augerspektren nachzuweisen. Eine Oxidation der Kupferfilme bei T = 523K und Sauerstoffzugaben von 110

Langmuir konnte nicht beobachtet werden. Die für die Kupferoxidation notwendigen Sauerstoffdrücke konnten mit dieser Apparatur, wie auch bei den photoelektrischen Messungen, nicht erreicht werden.

Die Leistungsfähigkeit eines neu konzipierten rechnergestützten Meßwerterfassungssystems wurde abschließend an Hand von Experimenten an Au/Cu-Sandwichfilmen, aufgedampft auf Glas, dokumentiert.

/1/ A.F. Frommhold jr.,
Theory of Metal Oxidation,
North Holland Publishing Company 1976.

/2/ J. E. Castle und C. R. Clayton,
Corrosion Sci. **17** (77) 7.

/3/ E. G. Schlosser, Heterogene Katalyse,
Verlag Chemie 1972.

/4/ P. H. Holloway, J. Vac. Sci. Technol. **18** (81) 653.

/5/ G. Ertl, Surface Sci. **6** (67) 208.

/6/ J. C. Boulliard und M. P. Sotto,
Surface Sci. **177** (86) 139.

/7/ A. G. J. Dewit, R. P. N. Bronckers und J. M. Fluit,
Surface Sci. **82** (79) 177.

/8/ F. H. P. M. Habraken, O. L. J. Gijzemen und
G. A. Bootsma,
Surface Sci. **97** (80) 482.

/9/ J. S. Arlow und D. P. Woodruff,
Surface Sci. **157** (85) 327.

/10/ C. Benndorf, B. Egert, G. Keller, H. Seidel
und F. Thieme,
J. Vac. Sci. Technol. **15** (78) 1806.

/11/ H. A. Jones und H. S. Taylor,
J. Phys. Chem. **27** (23) 623.

/12/ A. W. Smith, J. Catalysis **4** (65) 172.

/13/ A. Roos, B. Westerland, A. Kampf, R. Sundley, S.
Hörnstein, L. Petterson und L. Karlsson,
Thin Solid Films **90** (82) 411.

/14/ H. Buck, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1984.

/15/ M. Lang, Dissertation, Universität Erlangen, 1986

/16/ Handbook of Chemistry and Physics
(R. C. Weast Hrsg.), 64. Aufl., CRC-Press, Florida 1983.

/17/ H. Simon und R. Suhrmann,
Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen,
2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1958.

/18/ M. Lang, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1982.

/19/ L. A. Harris,
J. Appl. Phys. **39** (68) 419.
J. Vac. Sci. Technol. **11** (74) 23.

/20/ Die exakten Angaben befinden sich bei den Unterlagen
und Plänen der Apparatur.

/21/ M. Brenk, Dissertation, Univeristät Erlangen, 1982.

/22/ H. Behner, Dissertation, Universität Erlangen, 1986.

/23/ R. W. Berry, P. M. Hall und M. T. Harris, Thin Film
Technology, D. van Nostrand Company, New York 1968.

/24/ J. Hölzl und F. K. Schulte,
Solid Surface Physics,
Springer Tracts in Modern Physics, Vol. **85** (1979) 1.

/25/ K. Wandelt,
Thin Metal Films and Gas Chemisorption
(P. Wißmann Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1987.

/26/ P. Wißmann,
Solid Surface Physics,
Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 77 (1975) 1.

/27/ M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie und J. F. Tyson,
Auger Electron Spectroscopy, John Wiley and Sons,
New York 1985.

/28/ C. C. Chang,
Characterisation of Solid Surfaces,
(P. F. Kane und G. B. Larrabee Hrsg.),
Plenum Press, New York 1974.

/29/ G. Ertl und D. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie 1986.

/30/ N. D. Lang und W. Kohn,
Phys. Rev. B3 (71) 1215.

/31/ R. Smoluchowski,
Phys. Rev. **60** (41) 661.

/32/ I. Langmuir,
J. Amer. Chem. Soc. **54** (32) 2798.

/33/ J. Topping,
Proc. Roy. Soc. London A **114** (27) 67.

/34/ C. D. Schmidt und R. Gomer,
J. Chem. Phys. **45** (66) 1605.

/35/ J. R. MacDonald und C. A. Barlow,
J. Chem. Phys. **39** (63) 412.

/36/ J. M. Heras und E. V. Albano,
Z. Phys. Chem. N. F. **126** (81) 57.

/37/ R. W. Gurney,
Phys. Rev. **47** (35) 479.

/38/ J. C. Rivière,
Solid State Surface Science
(M. Green Hrsg.), Vol. 1, M. Dekker, New York 1969.

/39/ R. M. Fowler,
Phys. Rev. **38** (31) 45.

/40/ G. Wedler, Chemisorption,
Butterworths, London 1976.

/41/ G. Wedler, C. Wölfing und P. Wißmann,
Surface Sci. **24** (71) 302.

/42/ C. Wölfing, Dissertation, TU Hannover, 1967.

/43/ P. Wißmann,
Chemisorption of Gases on Metal Films
(P. Wißmann Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1987.

/44/ E. Kramp, Dissertation, TU Hannover, 1966.

/45/ P. Auger,
J. Phys. Radium **6** (25) 205.

/46/ M. P. Seah und W. A. Dench,
Surface and Interf. Analysis **1** (79) 2.

/47/ K. Müller,
Solid Surface Physics,
Springer Tracts in Modern Physics, Vol. **77** (1975) 97.

/48/ R. Weißmann und K. Müller,
Surface Sci. Rep. **105** (81) 251.

/49/ J. T. Grant,
Appl. Surface Sci. **13** (82) 35.

/50/ R. Gebhardt, Dissertation, Universität Erlangen, 1987.

/51/ W. Fischer und P. Wißmann,
Z. Naturforsch. A **31** (76) 190.

/52/ P. Wißmann und H. Zitzmann,
Vakuumtechnik **31** (82) 195.

/53/ H. Neff,
Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse
R. Oldenbourg, München 1962.

/54/ R. W. Vook,
Epitaxial Growth Part A
(J. W. Matthews Hrsg.), Academic Press, London 1975.

/55/ P. Scherrer
Gött. Nachr. **2** (18) 98.

/56/ E. Schmiedl und P. Wißmann,
Vakuumtechnik **33** (84) 78.

/57/ P. W. Palmberg, G. E. Reach, R. E. Weber und
N. C. MacDonald,
Handbook of Auger Electron Spectroscopy,
Physical Electronics Industries, Inc. 1976.

/58/ L. H. Jenkins und M. F. Chung,
Surface Sci. **24** (71) 125.

/59/ B. Hoffmann, Dissertation, Universität Erlangen, 1985.

/60/ S. S. Chao, R. W. Vook und Y. Namba,
J. Vac. Sci. Technol. **18** (81) 695.

/61/ M. Grasserbauer, H. J. Dudek und M. F. Ebel,
Angewandte Oberflächenanalyse, Springer-Verlag,
Berlin 1985.

/62/ K. L. Chopra,
Thin Film Phenomena,
McGraw-Hill, New York 1969.

/63/ P. Rudolf, Dissertation, Universität Erlangen, 1976.

/64/ J. Feder, P. Rudolf und P. Wißmann,
Thin Solid Films **36** (76) 183.

/65/ D. Dayal, H. Geiger und P. Wißmann,
Z. Phys. Chem. **110** (78) 75.

/66/ E. Schmiedl, P. Wißmann und E. Wittmann,
Surface Sci. **135** (83) 341.

/67/ C. N. Berglund und W. E. Spicer,
Phys. Rev. **136** A (64) 1044.

/68/ P. O. Gartland, S. Berge und B. J. Slagsvold,
Phys. Rev. Lett. **28** (72) 738.

/69/ R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler,
Z. Phys. Chem. **29** (61) 305.

/70/ H. G. Kock, Dissertation, TU Hannover, 1967.

/71/ D. Dayal, Dissertation, Universität Erlangen, 1976.

/72/ K. Wandelt,
Surface Sci. Rep. **2** (82) 1.

/73/ R. A. DiDio, D. M. Zehner und E. W. Plummer,
J. Vac. Sci. Technol. A**2** 84 852.

/74/ L. F. Wagner und W. E. Spicer,
Surface Sci. **46** (74) 301.

/75/ G. Alshorachi und G. Wedler,
Appl. Surface Sci. **20** (85) 279.

/76/ D. L. Lessie und E. R. Crossen,
J. Appl. Phys. **59** (86) 504.

/77/ G. Wedler und H. Strothenk,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70** (66) 214.

/78/ G. Wedler und H. Strothenk,
Z. Phys. Chem. N. F. **48** (66) 86.

/79/ G. Wedler und W. Draxler,
Intern. J. Quantum Chem. **19** (81) 1027.

/80/ M. Watanabe, G. Wedler und P. Wißmann,
Surface Sci. **154** (85) L207.

/81/ M. Ritter, Dissertation, Universität Erlangen, 1976.

/82/ K. Fuchs,
Proc. Cambridge Phil. Soc. **34** (38) 100.

/83/ E. H. Sondheimer,
Adv. Physics **1** (52) 1.

/84/ E. Schmiedl, Dissertation, Universität Erlangen, 1983.

/85/ L. Trepte, Chr. Menzel-Kopp und E. Menzel,
Surface Sci. **8** (67) 223.

/86/ G. R. Gruzalski, D. M. Zehner und J. F. Wendelken
Surface Sci. **174** (84) L623.

/87/ J. F. Wendelken,
Surface Sci. **108** (81) 605.

/88/ C. Benndorf, A. Hohlfeld, C. Nöbl und F. Thieme,
Proc. 4th. Intern. Conf. Surface Sci., Cannes 1980.

/89/ J. Haase,
Appl. Phys. A**38** (85) 181.

/90/ U. Döbler, W. Baberschke, J. Haase und A. Puschmann,
Phys. Rev. Lett. **52** (84) 1437.

/91/ C. Benndorf, B. Egert, C. Nöbl und H. Seidel,
Surface Sci. **92** (80) 636.

/92/ C. Benndorf, Habilitationsschrift,
Universität Hamburg, 1982.

/93/ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen,
I. Band, Teil 1, Berlin 1971

/94/ P. Hofmann, R. Unwin, W. Wyrobisch und A. M. Bradshaw,
Surface Sci, **72** (78) 635.

/95/ R. Schmidt, Dissertation, Universität Erlangen, in
Vorbereitung.

/96/ T. A. Delchar,
Surface Sci. **27** (71) 11.

/97/ C. Benndorf, B. Egert, G. Keller, H. Seidel und F. Thieme, J. Phys. Chem. Solids **40** (79) 877.

/98/ C. Benndorf, B. Egert, G. Keller und F. Thieme, Surface Sci. **74** (78) 216.

/99/ F. H. P. M. Habraken, G. A. Bootsma, P. Hofmann, S. Hachicha und A. M. Bradshaw, Surface Sci. **88** (79) 285.

/100/ Th. M. Hupkens und J. M. Fluit, Surface Sci. **165** (86) 327.

/101/ Th. M. Hupkens und J. M. Fluit, Surface Sci. **143** (84) 267.

/102/ A. Spitzer und H. Lüth, Surface Sci. **118** (82) 136.

/103/ H. Niehus, Surface Sci. **130** (83) 41.

/104/ J. M. Mundenar, A. P. Baddorf, E. W. Plummer, L. G. Sneddon, R. A. DiDio und D. M. Zehner, Surface Sci.im Druck

/105/ A. Spitzer und H. Lüth, Surface Sci. 118 (82) 121.

/106/ D. Schmeisser und K. Jacobi, Surface Sci. **108** (81) 421.

/107/ D. Schmeisser, K. Jacobi und D. M. Kolb, Appl. Surface Sci. **11/12** (82) 164.

/108/ K. Prabhakaran, P. Sen und C. N. R. Rao, Surface Sci. **177** (86) L971.

/109/ C. Nyberg und C. G. Tengstal, Solid State Commun. **44** (82) 251.

/110/ H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach,
Surface Sci. **123** (82) 1.

/111/ G. B. Fischer, B. A. Sexton und J. L. Gland,
J. Vac. Sci. Technol. **17**

/112/ J. L. Gland, B. A. Sexton und G. B. Fisher,
Surface Sci. **95** (80) 587.

/113/ C. Backx, C. P. M. De Groot und P. Biloen,
Surface Sci. **104** (81) 300.

/114/ B. A. Sexton und R. J. Madix,
Chem. Phys. Letters **76** (80) 294.

/115/ M. A. Barteau und R. J. Madix,
Surface Sci. **97** (80) 101.

/116/ U. Hess, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1987.

/117/ H. Buck, R. Schmidt und P. Wißmann,
Verhandl. DPG (VI) **21** (86) 988.

/118/ D. Dayal, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1972.

/119/ F. H. P. M. Habraken, E. Ph. Kieffer und G. A. Bootsma
Surface Sci. **83** (79) 45.

/120/ J. W. London und A. T. Bell,
J. Catalysis **31** (73) 32.

/121/ K. P. de Jong, J. W. Geuss und J. Joziasse,
J. Catalysis **65** (80) 437.

/122/ R. Hierl, H. Knozinger und H.-P. Urbach,
J. Catalysis **69** (81) 475.

/123/ F. H. P. M. Habraken und G. A. Bootsma
Surface Sci. **87** (79) 333.

/124/ G. Ertl und J. Küppers,
Surface Sci. **24** (71) 104.

/125/ F. C. Frank und J. H. van der Merwe,
Proc. Roy. Soc. A **198** (49) 205,
A **200** (49) 125.

/126/ R. W. Vook, C. T. Horng und J. E. Macur,
J. Cryst. Growth **31** (75) 353.

/127/ J. E. Macur und R. W. Vook,
Thin Solid Films **66** (80) 371.

/128/ A. Munitz und Y. Komem,
Thin Solid Films **112** (84) 139.

/129/ J. A. Borders,
Thin Solid Films **19** (73) 359.

/130/ W. P. Ellis und G. L. Powell,
Surface Sci. **115** (82) L165.

/131/ C. J. Powell,
Surface Sci. **44** (74) 29.

Lebenslauf

Henriette Michaela Buck

8. September 1957	geboren in Nürnberg als Tochter des Pfarrers Karl Buck und seiner Ehefrau Liselotte Buck, geb. Denzler
1964 - 1966	Volksschule Thuisbrunn
1967 - 1968	Volksschule Igensdorf
1968 - 1974	Neusprachliches Gymnasium Forchheim
1974 - 1977	Wilhelm-Löhe-Gymnasium Nürnberg
November 1977	Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Februar 1980	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juni 1983	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Sept. 1983 - Juni 1984	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
Juli 1984	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Prof.Dr.P.Wißmann
seit September 1984	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie II

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel. 0 91 31 / 2 29 90